

**ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUST
SPEKTROSKOPIE IM k -RAUM:
PLASMONEN, BANDSTRUKTUR- UND
KORRELATIONSEFFEKTE IN
AL, AG UND AU**

Wolf-Eberhard Petri

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555625_0058

ELEKTRONEN-ENERGIEVERLUST SPEKTROSKOPIE IM k -RAUM:
PLASMONEN,
BANDSTRUKTUR- UND KORRELATIONSEFFEKTE
IN AL, AG UND AU

Inaugural Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Ludwig-Maximilian-Universität
München

vorgelegt von
Wolf-Eberhard Petri
aus Hamburg

München 1976

1.Berichterstatter: Prof.Dr.A.Otto

2.Berichterstatter: Prof.Dr.R.Sizmann

Tag der Mündlichen Prüfung: 15.Februar 1977



INHALTSVERZEICHNIS

A.	EINLEITUNG	1
A.1.	Theoretische Grundlagen	3
	Literatur	14
B	EXPERIMENTELLES	15
B.1.	Elektronenquelle	17
B.2.	Kondensorlinse	17
B.3.	Präparatehalter	18
B.4.	Ablenkssystem	18
B.5.	Analysator	21
B.6.	Hochvakuumssystem	22
B.7.	Probenpräparation	22
B.8.	Auswertung der Meßergebnisse	23
	Literatur	34
C.	Einführung	36
	DIREKTE NICHTVERTIKALE INTERBAND- UND	
	INTRABAND-ÜBERGÄNGE IN ALUMINIUM	38
D.	ANISOTROPIE DER PLASMONDISPERSION IN	
	ALUMINIUM: EIN EFFEKT DER ELEKTRONEN-	
	KORRELATION ?	48
	Literatur von Kapitel C und D	59
E.	PLASMONEN UND BANDÜBERGÄNGE IN AG UND AU	63
	Literatur	72
	ZUSAMMENFASSUNG	75

A. EINLEITUNG

Die Leitungselektronen in Metallen und Halbleitern sind eine Ansammlung beweglicher Ladungsträger. In Analogie zu den Gasentladungsplasmen kann man hier vom Elektronenplasma eines Festkörpers sprechen [A1]. Zum Verständnis der wesentlichen Eigenschaften der Metalle sind Kenntnisse über die besondere Rolle ihrer Leitungselektronen notwendig. Bindungsenergie, Kristallstruktur, elektrische Eigenschaften, Phononenfrequenzen und andere Kristalleigenschaften sind unter anderem abhängig vom plasmaähnlichen Verhalten der Leitungselektronen [A1] [A6].

Mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie haben wir die charakteristischen Anregungen innerhalb eines Energiebereichs von etwa 1 bis 20 eV im Elektronenplasma von Aluminium, Silber und Gold untersucht. Neue Informationen über die elektronischen Eigenschaften dieser Metalle wurden aus der Messung der Abhängigkeit der Anregungsspektren vom Wellenvektor $\underline{k}$ gewonnen. Diese Anwendung der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie und die im Prinzip äquivalente Methode der unelastischen Röntgenstreuung (Ramax [A1]) werden in der letzten Zeit häufig als k-Spektroskopie bezeichnet.

In einkristallinen Aluminiumschichten finden wir bisher nicht beobachtete, direkte nichtvertikale Inter- und Intrabandübergänge bei Impulsüberträgen $\hbar \underline{k}$ parallel zu den kristallinen Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ [A2]. Es ist eine deutliche Anisotropie nachweisbar. Dieses Experiment und die Folgerungen daraus behandelt Kapitel C.

Die Zuordnung der beobachteten Bandübergänge in vorliegende Bandstrukturberechnungen ist nicht vollständig geklärt. Es wird darauf ankommen, im Konzept der Random-Phase-Approximation (RPA) [A6] in geeigneter Weise die Bandstruktur von Aluminium zu berücksichtigen. Unter Umständen läßt unser Experiment auch einen Schluß darauf zu, welche Korrelations- und Austauschkorrekturen an der RPA der Realität am besten entsprechen [A6]. Verschiedene

Autoren arbeiten gegenwärtig daran, unsere Meßergebnisse unter Berücksichtigung der elektronischen Struktur von Al und von Austausch- und Korrelationseffekten zu erklären [A3][A4]. Wir geben daher in Kapitel C nur ein qualitatives Modell.

Auch die Plasmondispersion in einkristallinem Aluminium stellt sich als schwach anisotrop heraus. Eine solche Anisotropie ist an kubischen Metallen bisher noch nicht beobachtet worden. Sie läßt sich mit anisotropen Elektronenkorrelationen erklären, die durch das Gitter-(Pseudo-)Potential verursacht werden [A5]. Allerdings ist noch nicht einwandfrei geklärt, ob nicht auch "local field corrections" (siehe Abschnitt A.1.), also die wahre elektronische Struktur, eine Rolle bei der beobachteten Anisotropie spielen können [A24].

Dieses Experiment wird in Kapitel D diskutiert.

Die Elektronenkorrelationen bei metallischen Dichten sind eine wichtige Frage für die theoretische Behandlung der Dynamik der Leitungselektronen [A6][A7][A8][A9].

Im Silber gibt es aufgrund des kooperativen Verhaltens der nahezu freien 5s-Elektronen und der stark lokalisierten 4d-Elektronen zwei hybride Volumenplasmonen bei 3,76 und 8,0 eV [A6, Seite 216][A21]. Wir haben die Dispersion beider Plasmonen in polykristallinem Silber gemessen, nachdem nur über den unteren Plasmonzweig einige Meßdaten vorlagen [A10][A11]. Entsprechende Messungen wurden an Gold durchgeführt. Anders als bei Silber liegt bei Gold die Energie des niederenergetischen Plasmons oberhalb der Bandkante [A1]. Es kann daher wegen der großen Zerfallswahrscheinlichkeit nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Plasmon- und Interbandanregungen in Silber und Gold sowie der Verlauf der Dispersionskurve des höherenergetischen Plasmons im Silber zeigen deutlich auch hier den Einfluß der Bandstruktur auf das Verhalten des Elektronenplasmas [A12].

Das Hauptproblem der k-Spektroskopie mit Elektronen ist die mit k^{-2} abnehmende Streuwahrscheinlichkeit. Weitere experimentelle Probleme müssen gelöst werden, um Energieauflösung, k-Auflösung, Probenjustierung und die zeitliche Stabilität der Strahljustierung zu optimieren. Das von uns verwendete Elektronenspektrometer ist auf dem Anwendungsgebiet der k-Spektroskopie relativ leistungsfähig. Die Vorzüge des von H.-J.Höhberger aufgebauten Spektrometers

sind der intensitätsstarke Energieanalysator, eine Filterlinse mit großer Winkelakzeptanz [A14], das präzise funktionierende Justiersystem und der besondere Probenhalter [A13].

Auf alle wichtigen experimentellen Fragen gehen wir im folgenden Kapitel B ein. Aus den übrigen drei Kapiteln C, D und E sind experimentelle Details herausgehalten. Apparativer Parameter und Meßverfahren blieben im wesentlichen bei allen Experimenten unverändert.

A.1. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Im folgenden Teil wird kurz auf die grundlegenden Beziehungen für die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie eingegangen.

Nach D.Pines [A6] erhält man mit dieser Methode Informationen über

- das Anregungsspektrum der Dichte-Fluktuationen mit Einzelteilchen- und kollektiven Anregungen,
- die zeitabhängigen Korrelationen zwischen den Dichte-Fluktuationen und
- die Energie des Grundzustandes.

Die Information ergibt sich aus der Antwort (Response) eines Festkörpersystems auf ein schwaches externes longitudinales Feld, das sich zeitlich und räumlich ändert. Ein solches Feld kann beispielsweise durch ein schnelles Elektron erzeugt werden. Aus der Streuverteilung schneller Elektronen nach der Transmission durch eine dünne Festkörperschicht ist der Response des Systems auf die einwirkende schwache Störung ableitbar.

Die Streuwahrscheinlichkeiten für Elektronen-Energieverlust-Experimente und unelastische Röntgenstreuung sind proportional zum Imaginärteil der inversen dielektrischen Funktion. Die Theorie der dielektrischen Funktion ist daher von grundlegender Bedeutung für die Interpretation derartiger Streuexperimente.

Wir wollen hier im Rahmen der Random-Phase-Approximation die Eigenschaften der longitudinalen dielektrischen Funktion für translationsinvariante und periodische Systeme nur kurz skizzieren. Ausgezeichnete Darstellungen dieses Themas sind in den Lehrbüchern von D.Pines "Elementary Excitations in Solids" [A6] und von P.M.Platzman und P.A.Wolff "Waves and Interactions in Solid State Plasmas" [A1] zu finden.

Für translationsinvariante Systeme, also im Freien Elektronengas (FE), ist die dielektrische Konstante (DK) definiert durch [A6]

$$\epsilon(\underline{k}, \omega) = 1 - u(\underline{k}) \alpha_o(\underline{k}, \omega) \quad (\text{A1})$$

$u(\underline{k})$ steht für die Fouriertransformierte der Coulombwechselwirkung:

$$u(\underline{k}) = 4\pi e^2 / k^2$$

$\alpha_o(\underline{k}, \omega)$ ist die Freie Elektronen-Polarisierbarkeit [A6]:

$$\alpha_o(\underline{k}, \omega) = \sum_{\underline{p}, \sigma} (\psi(\underline{p}, \sigma) - \psi(\underline{p} + \underline{k}, \sigma)) / (\omega - \omega(\underline{p}, \underline{k}) + i\delta) \quad (\text{A2})$$

f bezeichnet die Fermiverteilung, σ den Spin, $\underline{p}$ und $\underline{k}$ sind Wellenvektoren, ω die Frequenz und die Anregungsfrequenzen im FE sind definiert durch:

$$\omega(\underline{p}, \underline{k}) = (\hbar(\underline{p} + \underline{k})^2 - \hbar p^2) / 2m \quad (\text{A3})$$

δ ist ein adiabatischer Einschaltparameter für die Elektron-Elektron Wechselwirkung [A6].

Eine externe longitudinale Störung mit (Fouriertransformiertem) Potential $\varphi_{\text{ext}}(\underline{k}, \omega)$ bewirkt Ladungsdichtefluktuationen und induziert ein Potential $\varphi_{\text{ind}}(\underline{k}, \omega)$. Für das gesamte Potential $\varphi_{\text{tot}}(\underline{k}, \omega)$ gilt:

$$\varphi_{\text{tot}}(\underline{k}, \omega) = \varphi_{\text{ext}}(\underline{k}, \omega) / \epsilon(\underline{k}, \omega) \quad (\text{A4})$$

Unter der Bedingung

$$\epsilon(\underline{k}, \omega) = 0 \quad (\text{A5})$$

können Oszillationen von $\varphi_{\text{tot}}(\underline{k}, \omega)$ stattfinden ohne ein externes Störpotential. Die Bedingung (A5) bestimmt die Dispersion der Plasmaschwingung des Elektronengases.

Der entscheidende Näherungsschritt in der RPA wird deutlich, wenn man den Zusammenhang zwischen der induzierten Ladungsdichte $\rho_{\text{ind}}(\underline{k}, \omega)$ und dem totalen skalaren Potential betrachtet:

$$\rho_{\text{ind}}(\underline{k}, \omega) = 4\pi\alpha_0(\underline{k}, \omega) \varphi_{\text{tot}}(\underline{k}, \omega) \quad (\text{A6})$$

In dieser Näherung wird angenommen, daß das Plasma als nicht wechselwirkendes Elektronengas auf das totale Potential $\varphi_{\text{tot}} = \varphi_{\text{ind}} + \varphi_{\text{ext}}$ reagiert [A1, Seite 53] [A6]. Deshalb wird in (A6) die Freie Elektronen-Polarisierbarkeit $4\pi\alpha_0(\underline{k}, \omega)$ (A2) eingesetzt.

Die RPA kann generell durch den Ansatz charakterisiert werden, daß die Elektronen als nicht wechselwirkende Teilchen auf das totale Potential reagieren [A1, Seite 53]. Das Modell des translationsinvarianten Elektronengases eignet sich zur Beschreibung der Eigenschaften von einfachen Metallen und Halbleitern [A1][A6]. In Wirklichkeit spielt natürlich die Periodizität eines Festkörpers eine Rolle. Die Wellenfunktionen der Elektronen in einem Kristall müssen durch Bloch-Wellen statt durch ebene Wellen approximiert werden.

In der RPA wird folglich die Freie Elektronen-Polarisierbarkeit durch die Polarisierbarkeit für nicht wechselwirkende Bloch-Elektronen $\alpha_0^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ ersetzt [A1][A16][A17]:

$$\epsilon^{-1}(\underline{k}+\underline{\tilde{G}}, \underline{k}+\underline{\tilde{G}}', \omega) = \left(\delta_{\underline{\tilde{G}}\underline{\tilde{G}}} - u(\underline{k}+\underline{\tilde{G}}) \alpha_0^B(\underline{k}+\underline{\tilde{G}}, \underline{k}+\underline{\tilde{G}}', \omega) \right)_{\underline{\tilde{G}}\underline{\tilde{G}}}^{-1} \quad (\text{A7})$$

Der Tensorcharakter der dielektrischen Funktion und der Polarisierbarkeit geht darauf zurück, daß eine Störung

mit Wellenvektor $\underline{k}$ in einem periodischen System mit reziproken Gittervektoren $\underline{G}$ (bzw. $\underline{G}'$, $\underline{G}$, $\underline{G}'$) im allgemeinen Ladungsdichtefluktuationen induziert mit Fourierkomponenten bei allen Wellenvektoren $\underline{k}+\underline{G}$. Adler und Wiser [A16][A17] haben gezeigt, daß

$$\varphi_{\text{tot}}(\underline{k}+\underline{G}, \omega) = \sum_{\underline{G}'} \varepsilon^{-1}(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega) \varphi_{\text{ext}}(\underline{k}+\underline{G}', \omega) \quad (\text{A8})$$

$$\varphi_{\text{ext}}(\underline{k}+\underline{G}, \omega) = \sum_{\underline{G}'} \varepsilon(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega) \varphi_{\text{tot}}(\underline{k}+\underline{G}', \omega) \quad (\text{A9})$$

Ohne eine externe Ladungsdichteoszillation ist

$\varphi_{\text{ext}}(\underline{k}+\underline{G}, \omega) = 0$ für alle $\underline{G}$. Nur für

$$\det \varepsilon(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega) = 0 \quad (\text{A10})$$

gibt es nichtverschwindende totale Potentiale

$\varphi_{\text{tot}}(\underline{k}+\underline{G}', \omega)$ [A18]. (A10) ist die Bestimmungsgleichung für die Plasmondispersion in kristallinen Festkörpern.

Adler und Wiser [A16][A17] erhielten für die Polarisierbarkeit in Gleichung (A7) den folgenden Ausdruck

$$\alpha_0^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega) = \sum_{\underline{p}, \underline{l}, \underline{l}'} \frac{\langle \underline{l}, \underline{p} | e^{-i(\underline{k}+\underline{G})\underline{r}} | \underline{l}', \underline{p}+\underline{k} \rangle \langle \underline{l}', \underline{p}+\underline{k} | e^{i(\underline{k}+\underline{G}')\underline{r}} | \underline{l}, \underline{p} \rangle}{\omega + \omega(\underline{l}, \underline{p}) - \omega(\underline{l}', \underline{p}+\underline{k}) + i\delta} \times$$

$$\times (f(\underline{l}, \underline{p}) - f(\underline{l}', \underline{p}+\underline{k})) \quad (\text{A11})$$

$1, 1'$ sind Bandindizes, die Wellenvektoren $\underline{p}$ werden über die erste Brillouinzone aufsummiert, $|\underline{l}, \underline{p}\rangle$ bezeichnet die Bloch-Zustände, $f(\underline{l}, \underline{p})$ und $\omega(\underline{l}, \underline{p})$ sind deren Besetzungszahlen (Fermiverteilung) und Energieeigenwerte.

Im allgemeinen gilt

$$\varepsilon(\underline{k}, \omega) \neq 1 - u(\underline{k}) \alpha_0^B(\underline{k}, \underline{k}, \omega) \quad (\text{A12}),$$

da zur Bestimmung der RPA-dielektrischen Funktion die Matrix $\delta_{\underline{G}\underline{G}'} - u(\underline{k}+\underline{G}) \alpha_0^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ aus den Gleichungen (A7) und (A11) invertiert werden muß.

Diese Inversion ist sehr kompliziert und bisher nur für den Fall, daß die Plasmonfrequenz ω_p erheblich größer

ist als die wichtigen Interbandübergänge, diskutiert worden [A1] [A16] [A17] [A18] [A19]. Diese Bedingung ist für einfache Metalle wie Na, K, Be, Mg und Al und in einigen Halbleitern wie Si und Ge erfüllt. Sie erlaubt, den Ausdruck für $\alpha_{\underline{0}}^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ in Gleichung (A11) in Potenzen von $1/\omega^2$ zu entwickeln [A1] [A19].

Die Berücksichtigung der nichtdiagonalen Elemente von $\alpha_{\underline{0}}^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ entspricht den sogenannten "local field corrections" [A1] [A16] [A17].

Im Grunde ist der Ausdruck: "lokales Feld" bei nicht-lokalisierten Elektronen ein mißverständlicher Begriff [A17]. Das lokale Feld im Fall eines lokalisierten Elektrons ist das mikroskopische Feld von allen anderen Ladungen im System einschließlich des angelegten äußeren Feldes am Ort des betreffenden Elektrons. Eine Diskussion über die Erweiterung des Begriffs für nicht-lokalisierte Elektronen führt über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Deshalb sei auf die diesbezüglichen Definitionen bei Wiser [A17] verwiesen.

Das sogenannte makroskopische Feld ist definiert als Mittelwert des mikroskopischen Feldes über einen Bereich, der viele Einzeitzellen enthält. Damit läßt sich eine makroskopische dielektrische Funktion definieren:

$$\epsilon_{\text{MAKR}}^{-1}(\underline{k}, \omega) = \frac{\int \langle \varphi_{\text{tot}}(\underline{r}, \omega) \rangle e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3r}{\varphi_{\text{ext}}(\underline{k}, \omega)} \quad (\text{A13})$$

Für $\epsilon_{\text{RPA}}^{\beta-1}(\underline{k}, \omega)$ sind die nichtdiagonalen Elemente von $\alpha_{\underline{0}}^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ für die oben angeführten einfachen Metalle und Halbleiter sehr klein verglichen mit den diagonalen Elementen. Daher gilt [A1, Seite 78]:

$$\epsilon_{\text{RPA}}^{\beta}(\underline{k}, \omega) \approx 1 - u(\underline{k}) \alpha_{\underline{0}}^{\beta}(\underline{k}, \underline{k}, \omega) \approx \epsilon_{\text{MAKR}}(\underline{k}, \omega) \quad (\text{A14})$$

Die Elektronen "sehen" gewissermaßen das makroskopische Feld, d.h. die Bandstruktur hat wenig Einfluß auf ihr Verhalten.

Eine für unsere Arbeit wichtige Frage ist, ob "local field corrections" eine Anisotropie der Plasmondispersion zur Folge haben können. Im allgemeinen wird das der Fall sein. Die Untersuchungen von Pandey e.al. ergeben jedoch, daß im Grenzfall $\omega_p \gg \omega_{\text{interband}}$ bei kubischen Kristallen die dominierenden Diagonalelemente von $\alpha_o^B(\underline{k}+\underline{G}, \underline{k}+\underline{G}', \omega)$ isotrop sind [A19, Seite 5049]. Bei dieser Berechnung wird die Entwicklung mit dem Glied proportional zu $1/\omega^4$ abgebrochen. Für Al gilt:

$$\omega_p/\omega_{\text{interband}} \approx 10.$$

Für die d-Band Metalle Cu, Ag und Au ist der Grenzfall $\omega_p \gg \omega_{\text{interband}}$ nicht gültig. Eine Entwicklung von Gleichung (A11) nach Potenzen von $1/\omega$ ist daher nicht möglich [A1, Seite 79][A6, Seite 176]. Die Plasmondispersion in diesen Metallen ist empfindlich abhängig von der energetischen Lage und der Stärke der Interbandübergänge.

Zur Diskussion unserer experimentell ermittelten Plasmon-Dispersionsrelationen in Ag und Au steht kein theoretisches quantitatives Modell der dielektrischen Funktion mit "local field corrections" zur Verfügung. In der Darstellung von D.Pines, an die wir uns halten werden, ist die Freie-Blockelektronen Polarisierbarkeit gegeben durch [A6, Seite 172]:

$$\alpha_o^B(\underline{k}, \omega) = \sum_{\mu} |(\rho_{\underline{k}}^+)_{\mu 0}|^2 \left(\frac{1}{\omega - \omega_{\mu 0} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mu 0} + i\delta} \right) \quad (\text{A15})$$

und die RPA dielektrische Funktion durch

$$\epsilon^B(\underline{k}, \omega) \equiv \epsilon_1^B(\underline{k}, \omega) + i\epsilon_2^B(\underline{k}, \omega) = 1 - u(\underline{k}) \alpha_o^B(\underline{k}, \omega) \quad (\text{A16})$$

Die $(\rho_{\underline{k}}^+)_{\mu 0}$ sind die Bloch-Wellen-Matrixelemente für Übergänge zwischen dem Bloch-Grundzustand 0 und angeregten Bloch-Zuständen μ , wobei die $\omega_{\mu 0}$ die Anregungsenergien kennzeichnen. ((A2) folgt aus (A15), wenn man die Matrixelemente für ein Freies Elektronengas mit Fermiverteilung einsetzt [A6, Seite 142])

Mit der Einführung der Bloch-Wellen-Oszillatorstärke [A6]

$$f(\underline{k})_{\nu 0} = \frac{2m}{k^2} |(\rho_{\underline{k}}^+)_{\nu 0}|^2 \omega_{\nu 0} \quad (\text{A17})$$

findet man

$$\epsilon_1^b(k, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{m} \sum_v \frac{f_{v0}(k)}{\omega^2 - \omega_{v0}^2} \quad (A18)$$

und

$$\epsilon_2^b(k, \omega) = \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_v (p_k^+)^2_{v0} \delta(\omega - \omega_{v0}) \quad (A19)$$

Nach weiteren Überlegungen, bei denen eine Relaxationszeit τ für Intrabandübergänge [A20] eingeführt wird, erhält man nach Ehrenreich und Philipp [A21] für $k \rightarrow 0$ [A6, Seite 211]

$$\epsilon_1^b(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_v e^2}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} - \frac{2\pi e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega^2 - \omega_{lv}^2} \quad (A20)$$

$$\epsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi n_v e^2}{m^* \omega \tau} \frac{1}{\omega^2 + \tau^{-2}} + \frac{2\pi e^2}{m} \sum_l \frac{f_{lv}}{\omega_{lv}} \delta(\omega - \omega_{lv}) \quad (A21)$$

n_v ist die Leitungsbandelektronendichte, m^* die effektive Masse (vorausgesetzt wird ein isotropes System) und l bezeichnet die Bänder, in die Übergänge aus dem Leitungsband erfolgen. Der zweite Term in (A20) berücksichtigt die Intrabandübergänge [A6]. Ehrenreich und Philipp schreiben die Gleichungen (A20) und (A21) als [A21]

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) &= \epsilon_1^f(\omega) + \delta\epsilon_1^b(\omega) \\ \epsilon_2(\omega) &= \epsilon_2^f(\omega) + \delta\epsilon_2^b(\omega) \end{aligned} ,$$

um zu verdeutlichen, daß die dielektrische Funktion Intraband- (freie Elektronen-) und Interband- (gebundene Elektronen-)Anteile enthält.

Die Ausdrücke in den Gleichungen (A20) und (A21) entsprechen den bei Wilson [A22] angegebenen Formeln für die dielektrische Funktion. Unter der Annahme nur eines wichtigen Interbandüberganges diskutiert er allgemein, den Einfluß von individuellen Anregungen auf das Plasmonverhalten [A6, Seite 179]. Wilson behandelte als erster dieses Thema.

Die Streuwahrscheinlichkeit in Elektronen-Energieverlust-Experimenten und bei unelastischer Röntgenstreuung ist, wie bereits erwähnt, mit der dielektrischen Funktion verknüpft. Beim Durchqueren dünner Festkörperschichten erleiden schnelle Elektronen Energieverluste und Impulsänderungen. Sie regen Inter- und Intradbandübergänge und elementare Anregungen wie Plasmonen an. Die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozess, bei dem ein schnelles Elektron in der Schicht mit Energieverlust $\hbar\omega$ und Impulsübertrag $\hbar\mathbf{k}$ gestreut wird, ist [A1]:

$$P(\mathbf{k}, \omega) = (2me^2/\hbar^2 k^2)^2 S(\mathbf{k}, \omega) \quad (\text{A22})$$

(m ist wie üblich die Elektronenmasse, $-e$ die Elektronenladung und $\hbar$ die Planck'sche Konstante)

Die durch Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie und auch durch unelastische Röntgenstreuung [A1] bestimmbare wichtige Größe, ist der dynamische Strukturfaktor $S(\mathbf{k}, \omega)$. Er steht durch

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{(\frac{e}{\hbar} \mathbf{k})^2}{4\pi e^2} \text{Im}(-1/\epsilon(\mathbf{k}, \omega)) \quad (\text{A23})$$

in Beziehung zur Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, \mathbf{k}))$.

$S(\mathbf{k}, \omega)$ ist die Fouriertransformierte der zeit- und ortsabhängigen Dichte-Dichte Korrelationsfunktion $p(\mathbf{r}, t)$ für das Elektronenplasma [A6].

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, t) &= 1/n \cdot \langle \psi_0 | \rho_H(\mathbf{r}, t) \rho_H(0) | \psi_0 \rangle \\ &= 1/n \cdot \sum_{\mathbf{k}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{A24})$$

n steht für die numerische Elektronendichte, während mit ρ der Dichteoperator bezeichnet wird. Der Index H deutet an, daß hier die Heisenberg Darstellung gewählt wird [A6].

Es besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega, \underline{k})$ und $S(\underline{k}, \omega)$ [A6]:

$$\epsilon^{-1}(\omega, \underline{k}) - 1 = (4\pi e^2 / \hbar^2 k^2) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' S(\underline{k}, \omega') \left\{ \frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega' + i\delta} \right\} \quad (A25)$$

Im Formalismus mit der Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, \underline{k}))$ kann gezeigt werden, daß die Kramers-Kronig-Relation zwischen $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, \underline{k}))$ und $\text{Re}(1/\epsilon(\omega, \underline{k}))$ gültig ist [A6]:

$$\text{Re}(1/\epsilon(\omega, \underline{k})) - 1 = \frac{1}{\pi} \cdot \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} [\text{Im}(-1/\epsilon(\omega', \underline{k}))] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega} \quad (A26)$$

Die Streuwahrscheinlichkeit entsprechend zu den Gleichungen (A22) und A23) (die für translationsinvariante Systeme gelten) für ein periodisches System, wurde von Saslow und Reiter berechnet [A18]:

$$\mathcal{P}(\underline{k} + \underline{G}, \omega) = \frac{8\pi e^2}{\hbar^2 |\underline{k} + \underline{G}|^2} \cdot \text{Im}(-1/\epsilon(\underline{k} + \underline{G}, \underline{k} + \underline{G}, \omega)) \quad (A27)$$

Zusammenfassend und vereinfachend läßt sich sagen, daß mit der $\underline{k}$ -Spektroskopie im Prinzip die wellenvektor- und energieabhängige (mikroskopische) dielektrische Funktion von Festkörpern bestimmt werden kann.

Wir haben die dielektrische Funktion bisher im Konzept der RPA diskutiert. In der RPA bewegt sich jedes Elektron unabhängig im elektrostatischen Potential der anderen Elektronen. Bei großen Dichten ist dieser Ansatz gerechtfertigt, da dann wegen des Pauli-Prinzips die kinetische Energie dominiert. Bei metallischen Dichten sind kinetische und potentielle Energie der Elektronen von vergleichbarer Größenordnung. Das hat Elektronenkorrelationen zur Folge, die überwiegend durch den kurzreichweitigen Anteil der Coulombwechselwirkung bewirkt werden. Die RPA-dielek-

trische Funktion ist deshalb für metallische Dichten bei großen Wellenzahlen k nicht mehr gültig [A6, Seite 158]. Um dieses Problem zu lösen, schlägt Hubbard eine über die RPA hinausgehende Näherung für $\epsilon(\omega, k)$ vor [A23]:

$$\epsilon_H(k, \omega) = 1 - \frac{u(k) \alpha_o(k, \omega)}{1 - f(k) u(k) \alpha_o(k, \omega)} \quad (A28)$$

mit den gleichen Definitionen wie in Gleichung (A1) und

$$f(k) = \frac{1}{2} \frac{k^2}{k_F^2 + k^2} \quad (A29)$$

k_F ist die Fermiwellenzahl.

Aufgrund des Pauli-Prinzips überwiegen klar die Coulomb-Korrelationseffekte zwischen Elektronen mit antiparallelem Spin [A6] (für die kurzreichweitige Wechselwirkung). Vashishta und Singwi (VS) stellen das in Rechnung und kommen auf [A7]:

$$\epsilon_{VS}(\underline{k}, \omega) = 1 - \frac{u(\underline{k}) \alpha_o(\underline{k}, \omega)}{1 + G(\underline{k}) u(\underline{k}) \alpha_o(\underline{k}, \omega)} \quad (A30)$$

wobei

$$G(\underline{k}) = -f(n) \int \frac{d\underline{k}'}{(2\pi)^3} \frac{\underline{k} \cdot \underline{k}'}{k'^2} [S(\underline{k} - \underline{k}') - 1] \quad (A31)$$

$f(n)$ ist eine Funktion der numerischen Elektronendichte n . Die Idee hinter der VS-Methode zur Behandlung der Elektronen-Korrelationen in einem entarteten Elektronengas besteht darin, die dielektrische Funktion zu einem Funktional der Fouriertransformierten $S(\underline{k})$ der Paarkorrelationsfunktion $g(\underline{r})$ zu machen [A6]:

$$S(\underline{k}) - 1 = (n - 1) \int g(\underline{r}) e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} d^3r \quad (A32)$$

Der statische Strukturfaktor $S(\underline{k})$ hängt durch [A6]

$$S(\underline{k}) = \frac{1}{n} \int_0^\infty d\omega S(\underline{k}, \omega) \quad (A33)$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor $S(\underline{k}, \omega)$ zusammen.
Die VS-Methode ist selbstkonsistent, da der statische Strukturfaktor außer durch (A31) durch eine exakte Relation zur dielektrischen Funktion in Beziehung steht [A8][A5].

- A1 P.M.PLATZMAN, P.A.WOLFF, WAVES AND INTERACTIONS IN SOLID STATE PLASMAS, ACADEMIC PRESS, NEW YORK (1973)
- A2 E.PETRI, A.OTTO, PHYS.REV.LETT. 34, 1283 (1975)
- A3 P.SINGHAL, wird veröffentlicht in PHYS. REV.
- A4 K.STURM, private Mitteilung
- A5 E.PETRI, A.OTTO, W.HANKE, SOL.STATE COMM.19, 711 (1976)
- A6 D.PINES, ELEMENTARY EXCITATIONS IN SOLIDS, W.A.BENJAMIN INC., NEW YORK (1964)
- A7 P.VASHISHTA, K.S.SINGWI, PHYS.REV.B6, 875 (1972) und dort angegebene Literatur
- A8 L.HEDIN, B.I.LUNDQUIST, J.PHYS.C.: SOLID ST.PHYS.4, 2064 (1971)
- A9 N.H.MARCH, M.P.TOSI, PROC.R.SOC.A330, 337 (1972)
- A10 I.LINDAU, P.O.NILSSON, PHYS.LETTERS 31A, 352 (1970)
PHYSICA SCRIPTA 3, 87 (1971)
- A11 P.ZACHARIAS, K.KLIEWER, SOL.STATE COMM.18, 23 (1976)
- A12 A.OTTO, E.PETRI, SOL.STATE COMM.20, 823 (1976)
- A13 H.-J.HÖHBERGER, DISSERTATION, UNIVERSITÄT MÜNCHEN (1974)
- A14 E.PETRI, DIPLOMARBEIT, UNIVERSITÄT MÜNCHEN (1973)
- A15 O.MADELUNG, FESTKÖRPERTHEORIE I, HEIDELBERGER TASCHENBUCH 104, SPRINGER VERLAG, BERLIN (1972)
- A16 S.L.ADLER, PHYS.REV.126, 413 (1962)
- A17 N.WISER, PHYS.REV.129, 62 (1963)
- A18 W.M.SASLOW, G.F.REITER, PHYS.REV.B7, 2995 (1973)
- A19 K.C.PANDEY, P.M.PLATZMAN, P.EISENBERGER, E-NI FOO, PHYS. REV.B9, 5046 (1974)
- A20 J.LINDHARD, J.KGL.DANSKE VIDENSKAB.SELSKAB., MAT.-FYS. MEDD.28, 8 (1954)
- A21 H.EHRENREICH, H.R.PHILIPP, PHYS.REV.128, 1622 (1962)
- A22 C.B.WILSON, PROC.PHYS.SOC.76, 481 (1960)
- A23 J.HUBBARD, PROC.ROY.SOC.A243, 336 (1957)
- A24 H.BROSS, private Mitteilung

B. EXPERIMENTELLES

Einführung: Zu den Standardverfahren der Festkörperphysik gehört heute auch die Elektronenspektroskopie. Für viele Substanzen sind die charakteristischen Energieverlustspektren bekannt. Diese Kenntnisse sind aber meist auf den Spezialfall verschwindender k -Überträge beschränkt. Wegen experimenteller Schwierigkeiten sind bisher die zusätzlichen Informationen, die man aus der Untersuchung der k -Abhängigkeit von Energieverlustspektren gewinnen kann, nicht systematisch erfaßt worden.

Im Bild der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega, k)$ läßt sich der Sachverhalt so darstellen: bisher wurde hauptsächlich $\epsilon(\omega)$ für $k \approx 0$ studiert, jetzt beginnt man sich für die k -Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zu interessieren. Unsere Arbeit wird zeigen, daß die sogenannte k -Spektroskopie tatsächlich mit neuen und wichtigen Ergebnissen zur Festkörperforschung beiträgt.

Wie fast überall in der Experimentalphysik steht man in der k -Spektroskopie vor der Notwendigkeit, komplexe Systeme und Wechselwirkungen auf übersehbare Zusammenhänge und weniger komplizierte Modelle zu reduzieren. Ganz sicher kann man aber nie sein, besonders im Fall einer sich erst entwickelnden Methode, ob nicht doch ein unbeachteter Effekt berücksichtigt werden müßte. Aus dieser Frage ergibt sich die Bedeutung des folgenden Kapitels für diese Arbeit.

Mit der Dissertation von H.-J. Hühberger [B1], der die Anlage aufgebaut hat, liegt eine ausgezeichnete Beschreibung unseres Elektronenspektrometers vor. Deshalb sollen im Detail nur die spezifischen Daten und Methoden unserer Experimente behandelt werden.

Einen Überblick über unser Elektronenspektrometer und den elektronenoptischen Strahlengang geben die Figuren B1 und B2. Blockschaltbilder der Hochvakuumanlage (Figur B3) und der Spektrometerelektronik (Figur B4) vervollständigen die Darstellung der apparativen Systeme [B1] [B1a].

Elektronenspektrometer sind, soweit bekannt [B1][B3][B4], immer aus den gleichen Komponenten aufgebaut. Variationen treten in der Zusammenstellung und Ausführung dieser Komponenten auf. In der Reihenfolge, wie sie durch die Richtung des Elektronenstrahls vorgegeben ist, sind das bei unserem Spektrometer:

ELEKTRONENQUELLE (B.1)

MONOCHROMATOR oder KONDENSORLINSE (B.2)

PRÄPARATEHALTER (B.3)

ABLENKSYSTEM (B.4)

ANALYSATOR (B.5)

REGISTRIEREINRICHTUNG (siehe dazu [B1]).

Elektronenspektroskopie setzt zumindest Hochvakuum voraus. Deshalb gehört zu den Komponenten eines Spektrometers auch ein

HOCHVAKUUMSYSTEM (B.6).

Wegen der empfindlichen Reaktion des Elektronenstrahls auf Magnetfelder ist zur Ausregelung von Störfeldern im allgemeinen eine

MAGNETFELDKOMPENSATION (siehe dazu [B1])

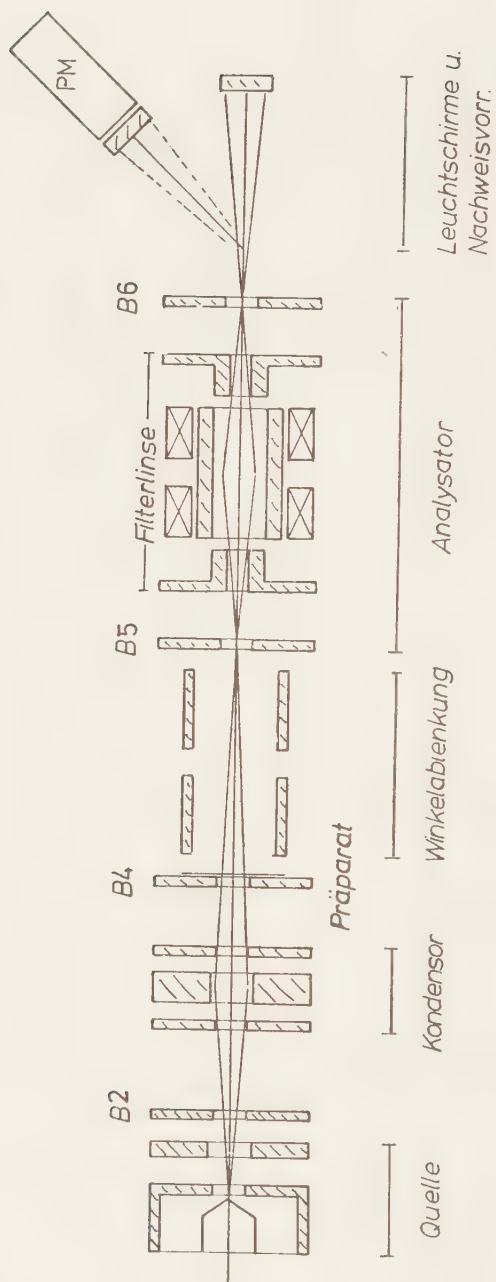
erforderlich.

Spezifische Daten und Methoden unserer Experimente werden nachfolgend anhand der obigen Aufstellung beschrieben.

Horizontalschnitt

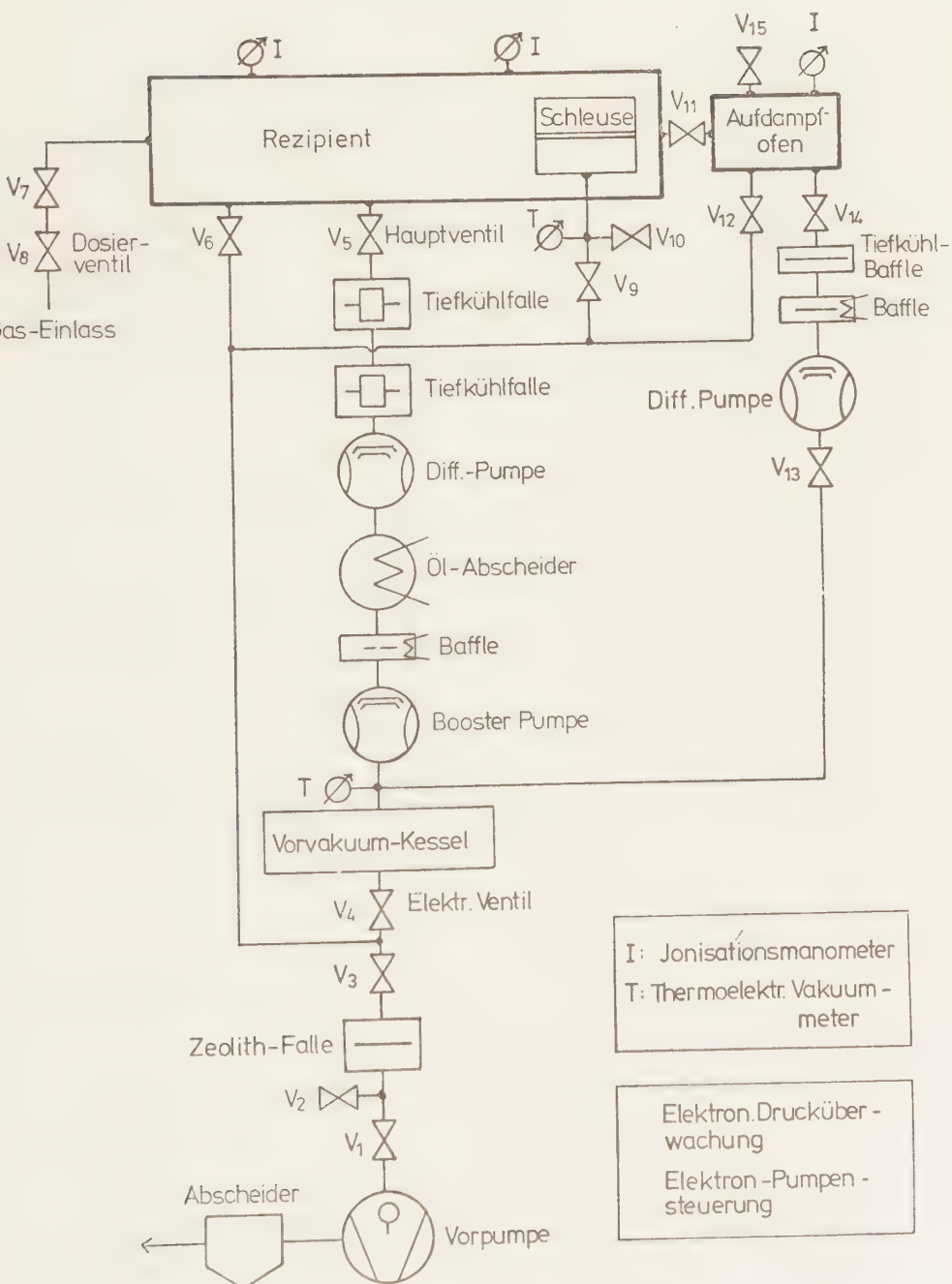
Figur B1

SCHEMA CEV SPEKTROGRAPH



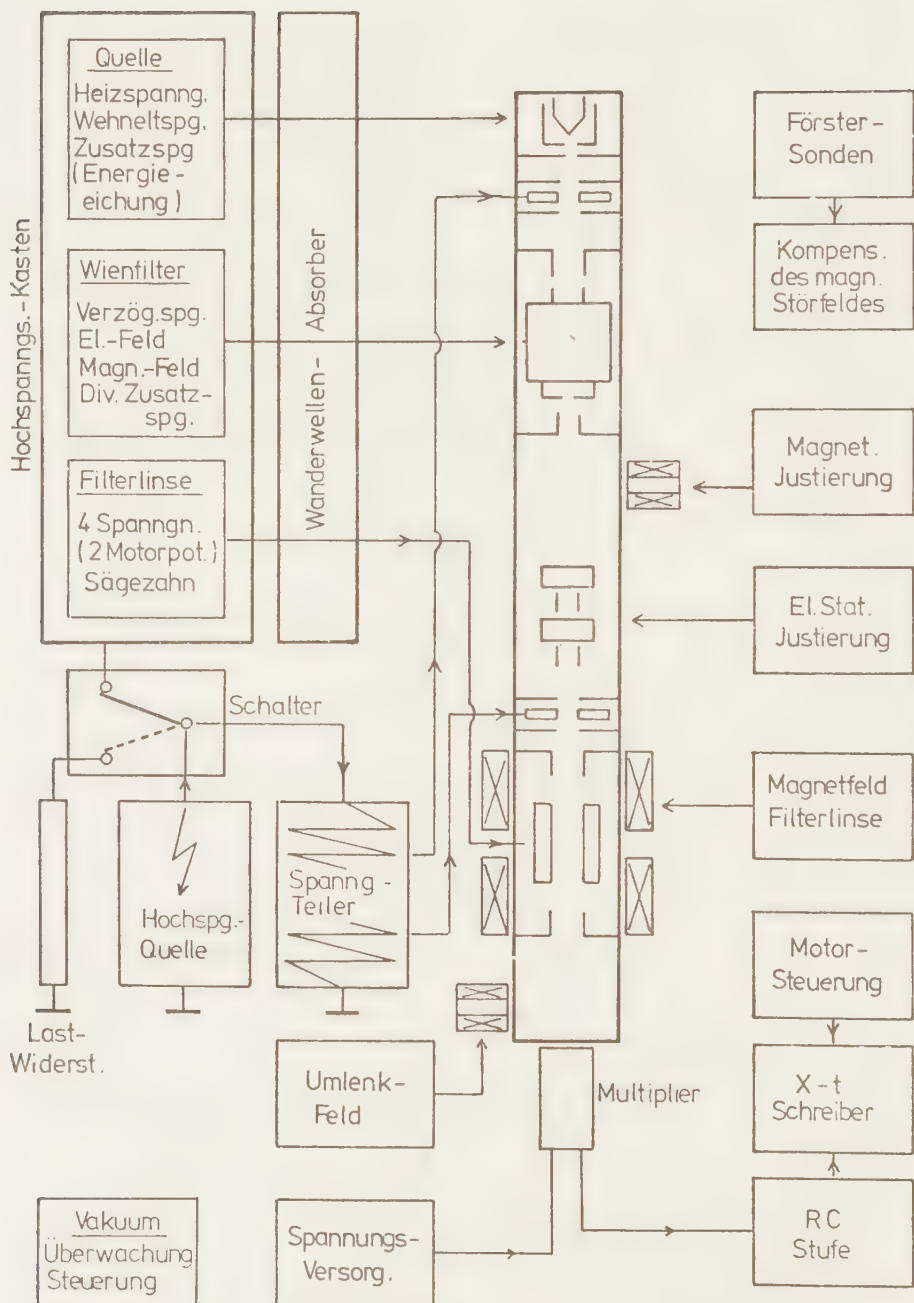
Figur B2. Strahlengang mit Kondensorlinse, siehe Text: B.2
(CEV : Charakteristische Energieverluste)

Vakuumanlage



Figur B3

Spektrometer - Elektronik



Figur B4

Weiterhin müssen noch Angaben über die
 PROBENPRÄPARATION (B.7) und die
 AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE (B.8)

gemacht werden.

Am wichtigsten für die spätere Diskussion und Deutung der Ergebnisse sind die Ausführungen zu B.4 und B.8, die die Eichung der Wellenvektoren $\underline{k}$ und die Analyse der Messdaten betreffen.

B.1. ELEKTRONENQUELLE

Als Elektronenquelle dient eine Wolfram Spitzenkathode mit direkter Heizung. Ein Brandenburg Hochspannungsgerät, model 827 ensign series, spannt die Kathode an auf ein Potential von

$$U_0 = - 24 \text{ kV}$$

gegenüber Erde. Die Spannungskonstanz des Brandenburg-Gerätes ist mit einer maximalen Schwankung von $\pm 2 \cdot 10^{-5} \cdot U_0$ (0,5 V) sehr gut. Unter Berücksichtigung relativistischer Effekte ist bei 24 kV Primärspannung der Primärimpuls $\hbar k_0$ eines Strahlelektrons

$$\text{gleich } 8,564 \cdot 10^{-18} \frac{\text{g cm}}{\text{sec}} \quad \text{und} \\ k_0 = 81,2 \text{ \AA}^{-1}$$

B.2. KONDENSORLINSE

Anstelle eines Monochromators wurde aus Intensitätsgründen eine elektrostatische Kondensorlinse verwendet [B1]. Durch sie wird die Quelle auf die Eintrittsblende des Analysators abgebildet (Figur B2).

Die energetische Halbwertsbreite der Primärlinie betrug 0,7 bis 0,9 eV bei den verschiedenen Messungen [B5]. Mit Monochromator sind Halbwertsbreiten bis 0,04 eV erreichbar [B1].

B.3. PRÄPARATEHALTER

Technische Einzelheiten des Präparatehalters sind in [B1] beschrieben. Für unsere Messungen waren die folgenden Eigenschaften von Bedeutung.

1. Mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung können einkristalline Proben um den transmittierten Elektronenstrahl als Drehachse gedreht werden. Die Präzision dieser azimutalen Drehung bestimmt die Genauigkeit, mit der eine Probe orientiert werden kann. Wir können von außen auf $\pm 1^\circ$ genau justieren.
2. Die gemessenen Spektren besitzen einen Untergrund, der durch die Kombination von diffus elastischer und unelastischer Streuung verursacht wird [B8] [B9]. Unter Umständen erweist es sich als vorteilhaft, den thermischen Anteil der diffus elastischen Streuung durch Kühlen der Proben zu reduzieren. Bei einer polykristallinen Aluminiumschicht von $590 \text{ \AA}$ Dicke konnte auf diese Weise die diffus elastische Streuung um 35 % vermindert werden [B10].

Mit dem vorhandenen Präparatehalter ist es möglich, die Proben auf Stickstofftemperatur (LNT) herunterzukühlen ($\approx 77^\circ\text{K}$).

Sämtliche einkristallinen Aluminiumproben (Kapitel C und D) befanden sich während der Messungen auf Stickstofftemperatur, die polykristallinen Silber- und Goldschichten (Kapitel E) befanden sich dagegen auf Raumtemperatur (RT). Eine Kühlung brachte bei den letzteren keine bemerkbaren Vorteile.

B.4. ABLENKSYSTEM

Die Einstellung und Eichung der Streuwinkel ist von grundlegender Bedeutung bei der Messung von Energieverlustspektren im k-Raum.

Das ABLENKSYSTEM besteht aus vier Paaren von Kondensatorplatten, in deren Feld der Elektronenstrahl horizontal oder vertikal abgelenkt werden kann. Die Ablenkkondensatoren befinden sich zwischen Präparatehalter und der Analysatoreingangsblende (Figur B1).

Bei der Transmission von mittelschnellen Elektronen (10 bis 60 keV) durch dünne Schichten ($\approx 1000 \text{ \AA}$) finden Streuprozesse statt. Für unelastische Streuprozesse mit Energieverlusten von etwa 1 bis 100 eV ist die relative Geschwindigkeitsänderung der gestreuten Elektronen vernachlässigbar (Born'sche Näherung) [B2] [B3]. In dieser Näherung ergibt sich folgender ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM STREUWINKEL θ UND DEM ÜBERTRAGENEN IMPULS $\hbar k$:

$$k^2 = k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2) \text{ mit } \theta_E = \frac{\hbar\omega}{2E_0}$$

$\hbar\omega = E$ steht für den Energieverlust der durch die Probe transmittierten Elektronen, E_0 für ihre Primärenergie und $\hbar k_0$ für ihren Primärimpuls.

Der Winkel β zwischen dem Primärimpuls $\hbar k_0$ und dem übertragenen Impuls $\hbar k$ wird gegeben durch die Beziehung

$$\tan \beta = \frac{\theta_E}{\theta}$$

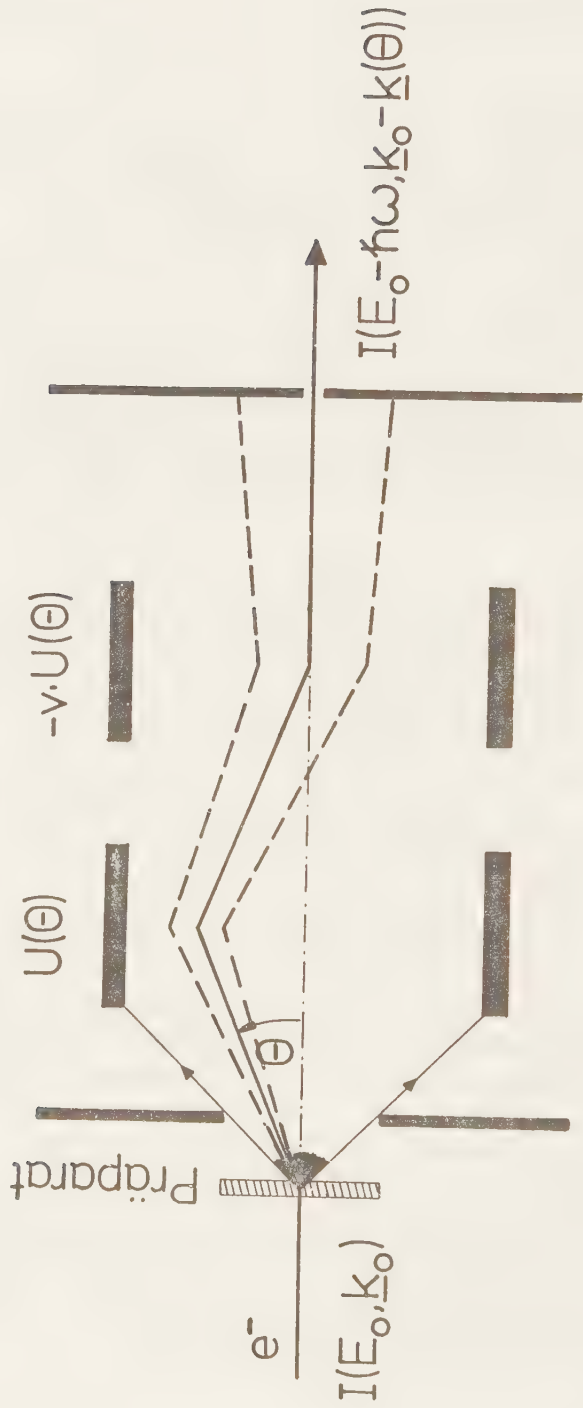
Bei nicht zu kleinen Streuwinkeln θ gilt

$$k \approx k_0 \cdot \theta \quad \text{und} \quad \beta \approx 90^\circ$$

Die WIRKUNGSWEISE DES ABLENKSYSTEMS wird ausführlich in [B11] beschrieben (siehe auch [B12]). Sie wird deshalb nur in Kurzform wiederholt.

Wie aus Figur B5 ersichtlich sind die Präparateblende, die beiden Paare von vertikal ablenkenden Kondensatorplatten und die Eingangsblende der Analysatoreinheit in ihrer Funktion aufeinander abgestimmt (siehe dazu auch Figur B1). Bei geerdeten Ablenkkondensatoren wird der Elektronenstrahl so justiert, daß der (000)-Reflex der Streuverteilung, die im Präparat entsteht, zentral durch die Ablenkkondensatoren und danach durch die Analysatoreingangsblende geht. Soll ein bestimmtes Raumwinkelelement der Streuverteilung analysiert werden, so muß - nach Einstellung des entsprechenden Azimutwinkels gemäß B.3. Punkt 1 - mit Hilfe der beiden Ablenkkondensatoren der betreffende Streuanteil durch die

Ablenkondensatoren



Grob-

Blende

Blende

B5

Figur B5. Winkelanalyzer, Detailsabbildung aus Figur B1 und B2, siehe Text: B.4

(Spannungsverhältnis zwischen beiden Kondensatoren: $-v$)

Analysatoreingangsblende gelenkt werden. Überlegt man sich dieses Problem, so stellt sich heraus [B11], daß der in Figur B5 dargestellte Strahlengang sich für j e d e n Streuwinkel θ realisieren läßt. Voraussetzung dafür ist nur, daß stets ein bestimmtes festes Verhältnis $U_1 : U_2$ der Ablenkspannungen eingehalten wird.

Der Vorteil dieses Strahlengangs liegt in dem relativ einfachen Eichverfahren zur Festlegung der Streuwinkel und außerdem darin, daß die Akzeptanz des Analysators keine Rolle spielt. Jedes analysierte Raumwinkelement der Streuverteilung tritt genauso in den Analysator ein, wie der (000)-Reflex. Experimentell war nachgewiesen worden, daß für unsere Anordnung der Zusammenhang zwischen Ablenkspannung⁺ und Streuwinkel, also auch zwischen Ablenkspannung und Übertragenem Impuls $\hbar k$ (siehe oben) bis zu großen Streuwinkeln linear ist [B11]. Als Eichmarken dienten bei dieser Untersuchung die Debye-Scherrer-Ringe von polykristallinen Te- und Al-Schichten.

Infolgedessen ist ein einfaches EICHVERFAHREN möglich. Bei jeder Messreihe wird die Ablenkspannung bestimmt, die der Streuung in einen - bekannten - Bragg-Winkel entspricht. Mit diesem Eichwert können dann die k -Werte berechnet werden, die im Laborsystem als die Beträge der Ablenkspannung notiert sind.

Bei einkristallinen Proben, wo es nicht nur auf den Betrag, sondern auch auf die Richtung von k ankommt, wird ganz ähnlich verfahren. Es wird der Ablenkwinkel für einen bestimmten Reflex, z.B. den (100)-Reflex, ungefähr eingestellt und dann die Probe solange gedreht, bis dieser Reflex auf Grund seiner sich vom Untergrund abhebenden Intensität registriert wird. Danach wird die Ablenkspannung, d.h. der Streuwinkel nachjustiert, anschließend durch Drehen der Probe wieder der Azimutwinkel, usw.

Dieses iterative Verfahren liefert eine ziemlich genaue Orientierung der einkristallinen Schichten, mit Abweichungen von maximal $\pm 2^\circ$, und gleichzeitig die vorher beschriebene Winkelmessung.

⁺Wegen des festen Verhältnisses der Ablenkspannungen U_1 und U_2 kann jetzt von "der Ablenkspannung" gesprochen werden.

Der Durchmesser der Analysatoreingangsblende ist proportional zur UNSCHÄRFE Δk eines bestimmten, eingestellten Wellenvektors $\underline{k}$. Diese Blende definiert die Größe des analysierten Raumwinkelements $\Delta\Omega$.

Auf den Blendenhalter vor der Analysatorlinse (siehe Figur B1) sind sechs Blenden mit verschiedenen Durchmessern montiert. Damit kann die Auflösung im k -Raum auf folgende Werte eingestellt werden:

$$\begin{aligned}\Delta k = & \pm 0,011\text{\AA}^{-1} \\ & \pm 0,023\text{\AA}^{-1} \\ & \pm 0,045\text{\AA}^{-1} \\ & \pm 0,067\text{\AA}^{-1} \\ & \pm 0,080\text{\AA}^{-1} \\ & \pm 0,089\text{\AA}^{-1}\end{aligned}$$

Unsere Messungen sind meist mit $\Delta k = \pm 0,023\text{\AA}^{-1}$ durchgeführt.

B.5. ANALYSATOR

Die Analysatoreinheit besteht aus je einer Eingangs- und Ausgangsblende und einer Filterlinse von Hartl'schem Typ als dispersivem Element [B13] [B11] [B1]. Nur ein sehr schmaler Bereich eines Energiespektrums kann den Analysator passieren; nach Hartl's Angaben ein Bereich mit nur 12 meV Halbwertsbreite [B13]. Diesen Bereich verwendet man, um das Spektrum differentiell abzutasten.

Bei unseren Messungen konnten Spektren von 0 bis 120 eV aufgenommen werden. Allerdings waren diese immer das Ergebnis einer Faltung des eigentlichen Energieverlustspektrums mit der Primärverteilung der Elektronen, die ein Maxwell-Profil und eine Halbwertsbreite von 0,7 bis 0,9 eV hatte. Die Transmission der Filterlinse hängt von zwei Parametern ab, der Größe des achsenparallelen Magnetfeldes B und der reduzierten Spannung $R = \frac{U-U_L}{U}$. U_L ist die an der Mittelelektrode der Filterlinse liegende Spannung, $-eU$ die Energie der transmittierten Elektronen (genauer: $-eU \pm 0,006$ eV).

Über die Transmission der Filterlinse in Abhängigkeit von B und R und vom Aperturwinkel liegt eine ausführliche Untersuchung vor [B11]. Den Ergebnissen dieser Untersuchung folgend stellten wir das Potential an der Mittelelektrode der Filterlinse auf etwa 10 V oberhalb des Kathodenpotentials ein, d.h. $R \approx 10/24000$, und wählten ein Magnetfeld, das durch einen Spulenstrom von etwa 0,5 A charakterisiert werden kann [B14].

B.6. HOCHVAKUUMSYSTEM

Der Druck im Rezipienten war während sämtlicher Messungen kleiner als $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers wurden Restgasanalysen vorgenommen. Es zeigte sich, daß im Restgasspektrum die Linien für H_2O und N_2 dominierten.

Das Massenspektrometer erwies sich als außerordentlich nützlich, was hier als experimenteller Hinweis zumindest erwähnt werden soll. Restgasanalysen zeigen unter anderem, ob schwer zugängliche Volumina in Rezipienten entgast sind, wann alle Reinigungsflüssigkeiten abgepumpt sind, außerdem ob und wo kleine Lecks auftreten (Heliumtest).

B.7. PROBENPRÄPARATION

1. Einkristalline Aluminiumschichten

Diese Schichten werden epitaktisch auf wasserpolierte (110)-Oberflächen von NaCl-Einkristallen aufgedampft. Die Temperatur der Einkristalle betrug während des Aufdampfvorganges $320^\circ C$, der Druck etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und die Aufdampf-rate ca. 300 Å/sec [B15].

Dieses Verfahren lieferte 500 - 1000 Å dicke, einkristalline Aluminiumschichten mit (110)-Oberflächen, welche in destilliertem Wasser abflotiert und auf Kupferblenden mit 400 µm Lochdurchmesser gebracht wurden. Wie man leicht einsieht, war

eine Dickenbestimmung mit Hilfe des Tolansky-Verfahrens nicht möglich.⁺ Die Dicke der Schichten wurde annähernd aus den Intensitätsverhältnissen der Multiplen der Plasmon-Resonanz unter der Annahme einer Poissonverteilung [B16] bestimmt. Spektren von polykristallinen Proben, deren Dicke genau bekannt war, wurden zum Vergleich herangezogen.

Es ist bekannt, daß sich auf Aluminium sehr schnell 30 bis 50 Å dicke Al_2O_3 -Deckschichten bilden, wenn man nicht unter Ultrahochvakuumbedingungen arbeitet. Unsere Messungen werden durch die Al_2O_3 -Deckschichten nicht beeinträchtigt. Der schwache Plasmon-Verlust in Al_2O_3 bei 22,4 eV [B17] liegt oberhalb des Energiebereichs, den wir hier untersuchen.

2. Polykristalline Silber- und Goldschichten

Auch diese Schichten wurden epitaktisch hergestellt. Sie wurden auf mit Formvar überzogene Glasträger bei einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr aufgedampft, in Dichloräthan abflotiert und ebenfalls auf Kupferblenden mit 400 µm Lochdurchmesser gebracht. Die Dickenbestimmung erfolgte hier interferometrisch mit Hilfe des Tolansky-Verfahrens. Einige Goldspektren veränderten sich leicht nach einer Bestrahlungsdauer von über zwei Stunden. Auch die Silberschichten schienen ihre Beschaffenheit im Vakuum zu verändern, wenn auch erst nach wesentlich längerer Zeit. Aus diesem Grund wurden bei den Messungen an Silber und Gold nur Schichten verwendet, die nicht älter als 3 Tage waren, und keine Goldschicht länger als 2 Stunden untersucht.

B.8. AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

Schnelle Elektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 10 bis 300 keV erleiden beim Durchqueren von dünnen Festkörperschichten Energieverluste und übertragen während jedes Streuprozesses einen Impuls. Dabei werden die entsprechende Energie $\hbar\omega$ und der übertragene Wellenvektor $\underline{k}$ einem angeregten Zustand

⁺ Das interferometrische Tolansky-Verfahren setzt sehr glatte Oberflächen voraus. Darum werden i.a. besonders glatte Tolansky Plättchen mit weniger als 20 Å/cm² Rauigkeit als Substrat verwendet. {110}-Oberflächen von NaCl sind keine natürlichen Spaltflächen und deshalb sehr rau.

des Festkörpers zugeführt. Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt für einen einfachen unelastischen Streuprozess kann berechnet werden [B18]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{e}{r\hbar v}\right)^2 d \frac{1}{k^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k)}$$

Nach dem Streuprozess in einer Schicht der Dicke d wird ein Elektron, das ursprünglich mit einer Geschwindigkeit v in Strahlrichtung geflogen war, in einen Raumwinkel Ω weiterfliegen. Es gilt:

$$\Omega = \Omega(k)$$

Die Eigenschaften des Festkörpers werden durch die sogenannte Verlustfunktion repräsentiert:

$$\operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k)}$$

Sie ist der Imaginärteil der inversen (makroskopischen) longitudinalen Dielektrizitätskonstanten

$$\epsilon(\omega, k).$$

In einem anisotropen Medium sind die Verhältnisse komplizierter. Die obige Formel ändert sich, da der Dielektrische Tensor $\underline{\epsilon}(\omega, \underline{k})$ eingesetzt werden muß:

$$\frac{1}{k^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k)} \longrightarrow \frac{1}{k^2} \operatorname{Im} \frac{-1}{\hat{\underline{k}} \underline{\epsilon}(\omega, \underline{k}) \hat{\underline{k}}} \quad \text{mit} \quad \frac{\underline{k}}{|\underline{k}|} =: \hat{\underline{k}}$$

Zwischen dem Imaginärteil und dem Realteil von $1/\epsilon$ besteht eine aus elementaren Überlegungen ableitbare Beziehung [B3][B16]: die Kramers-Kronig-Relation.

Infolge dieser Zusammenhänge wird man erwarten, und prinzipiell ist das sicher richtig, daß aus Elektronenstreuexperimenten die (makroskopische) longitudinale Dielektrizitätskonstante ermittelt werden kann.

Es gibt jedoch experimentelle Grenzen, die eine Auswertung von Energieverlustdaten im obigen Sinn erheblich erschweren, in praxi sogar eventuell unmöglich machen.

Ein Energieverlustspektrum enthält nicht nur die einfachen unelastischen Streuprozesse, sondern auch mitunter dominierende Mehrfach-Streuprozesse und apparative Effekte.

Eine Kramers-Kronig-Analyse setzt die Kenntnis der Energieverlustfunktion über den gesamten Spektralbereich voraus. Energieverlustspektren sind indessen auf einen Energiebereich von etwa 1 bis 200 eV beschränkt. Experimentelle Verbesserungen werden diesen Bereich sicher noch erweitern. Trotzdem wird immer die Notwendigkeit bleiben, die Spektren im höher- und niederenergetischen Bereich zu extrapolieren.

Auf Anpassungsparameter für eine solche Extrapolation reagiert die Kramers-Kronig-Analyse sehr empfindlich, noch viel empfindlicher aber auf Störeffekte im Verlustspektrum. Vergleichbare optische und elektronenspektroskopische Daten zu den Dielektrizitätskonstanten verschiedener Substanzen zeigen aus diesem Grund meist nur eine qualitative Übereinstimmung.

Welche Störeffekte müssen berücksichtigt werden?

Jedes Elektronenspektrometer besitzt eine spezifische primäre Energie- und Winkelverteilung der Strahlelektronen, außerdem eine endliche Energie- und Winkelauflösung bei der Analyse der gestreuten Elektronen. Primärverteilung und Auflösung gehen als apparative Effekte in die Energieverlustspektren ein.

Wesentlich schwieriger als diese Einflüsse sind jedoch die Auswirkungen von Streuprozessen in Bedeckungs- oder Oxydschichten der Präparate und, vor allem, von Mehrfachstreuprozessen aus den Spektren zu eliminieren. Mehrfachstreuprozesse setzen sich zusammen aus unelastischen und elastischen Streuakten.

Unsere Messungen zielten darauf ab, die Dispersionsrelationen von Anregungen in kristallinem Aluminium, Silber und Gold mit Energien zwischen 1 und 30 eV zu bestimmen. Bei dieser vereinfachten Fragestellung kann die Kramers-Kronig-Analyse unterbleiben. Um die Relationen zwischen Energie $\hbar\omega$ und Impuls $\hbar k$ der verschiedenen Anregungen in den k -abhängigen Verlustspektren zu finden (siehe z.B. Figur E1), muß die energetische Lage der in den Spektren erkennbaren Strukturen festgestellt werden.

Das ist jedoch keineswegs trivial, denn

- a) Strukturen der Energieverlustfunktion werden in den Spektren häufig durch Strukturen anderen Ursprungs verdeckt oder modifiziert.

b) die Proportionalität des differentiellen Wirkungsquerschnitts zu

$$\operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}$$

hat zur Folge, daß die energetische Lage einer Absorptionslinie nur unter besonderen Voraussetzungen mit dem Energiewert des zugeordneten Maximums im Verlustspektrum übereinstimmt.

Im Bereich verschwindender Absorption gilt [B2] :

$$\operatorname{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k)} = \pi \delta(\epsilon_1(\omega, k))$$

Nur kollektive Anregungen des Elektronengases können in diesem Fall zur Verlustfunktion beitragen. Plasmaschwingungen sind gekennzeichnet durch das Verschwinden von $\epsilon_1(\omega, k)$.

Ist anderenfalls der Betrag von $\epsilon(\omega, k)$ in einem Energiebereich relativ konstant, so kann aus der Verlustfunktion direkt die Absorption abgelesen werden. Sie wird durch Einzelanregungen wie Inter- und Intrabandübergänge verursacht.

Die beiden aufgeführten Fälle treffen auf das Plasmon bei 15 eV und den Bandübergang bei 1,5 eV im Aluminium zu.

In der Elektronenspektroskopie dient ein Elektronenstrahl als Sonde, mit der Eigenschaften eines Festkörpers untersucht werden. Gemessene Spektren sind mathematisch gesehen das Ergebnis einer Faltung des Streuquerschnitts der Festkörperschicht mit der Energie- und Winkelverteilung des Primärstrahls, sowie mit den apparativen Energie- und Winkelauflösungsfunktionen. Am Anfang einer Auswertung müssen deshalb die apparativen Effekte aus den Messergebnissen entfernt werden.

Es hat sich aber herausgestellt, daß die Faltung der "wahren" Energieverlust-Spektren mit den Apparatfunktionen unseres Spektrometers auf die Ermittlung der energetischen Lage von Anregungen keinen Einfluß hat. Wir werden das im Folgenden kurz begründen.

Allgemein gilt: je schärfer die Strukturen in der Verlustfunktion sind, desto bedeutsamer ist eine Entfaltung. Bei Maxima mit Halbwertsbreiten größer als 1 eV bringt eine Entfaltung keine Verbesserung der experimentellen Genauigkeit.

Bei unseren Messungen hatten die Strahlelektronen eine Maxwell'sche Primärverteilung mit einer Halbwertsbreite von 0,7 bis 0,9 eV. Die Energieauflösungsfunktion kann mit einer Halbwertsbreite von etwa 20 meV als δ -Funktion betrachtet werden. Durch die Faltung verschwinden schärfere Strukturen. Maxima der Streuintensität werden in den Originalspektren energetisch nicht verschoben, aber verbreitert.

Die primäre Winkel- und Energieverteilung sind voneinander unabhängig [B16]. Darum gilt, wenn man Mehrfachstreuprozesse vernachlässigt:

$$N_1(\omega, \Omega) = N_0 \iint W_1(\hbar\omega - \hbar\omega', \Omega - \Omega') I_E(\hbar\omega') I_W(\Omega') d\omega' d\Omega'$$

N_0 bezeichnet die Zahl der Elektronen im Primärstrahl, $I_E(\hbar\omega')$ ihre Energie- und $I_W(\Omega')$ ihre Winkelverteilung. $N_1(\omega, \Omega)$ ist die Zahl der Elektronen, die nach einem Stoß mit Energieverlust $\hbar\omega$ in den Raumwinkel Ω gestreut werden.

$$W_1(\hbar\omega, \Omega(k)) d\omega d\Omega = \left(\frac{e}{\pi \hbar v} \right)^2 \left| m \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega, k)} \right) \right|^2 \frac{d}{k^2} d\omega d\Omega$$

ist die Streuwahrscheinlichkeit für einen solchen einfach unelastischen Streuprozess.

Entfaltungsverfahren gehen von den obigen Beziehungen aus [B16] [B19].

Die primäre Winkelverteilung der Elektronen in unserem Spektrometer hat die Form einer Glockenkurve, ist aber trotz der Verwendung einer Spitzenkathode nicht ganz rotations-symmetrisch. Wegen der relativ großen Winkelakzeptanz des Analysators [B11] konnte mit großen Eingangsaperturen gearbeitet werden. Neben der daraus resultierenden k -Unschärfe (siehe Figur B5) spielt die Breite der primären Winkelverteilung keine bemerkbare Rolle. Eine experimentelle Überprüfung durch eine Variation der Eingangsapertur des Analysators über einen größeren Öffnungswinkelbereich zeigte, daß auch die apparative Winkelfunktion keinen Einfluß auf die Lage der Maxima in den Spektren hat. (Aufgrund der Dispersion der Anregungen darf man allerdings nicht die volle Akzeptanz des Analysators ausnutzen, sondern muß Δk möglichst klein wählen.)

Aus der Sicht des Experimentalphysikers sind apparative Verbesserungen z.B. [B1] [B4], die den Einfluß der Apparatefunktionen vermindern, gegenüber mathematischen Entfaltungsverfahren z.B. [B19] vorzuziehen. Mehrfachstreuungsprozesse verkomplizieren das Entfaltungsverfahren nämlich erheblich. Man kann das bereits sehen, wenn man das Faltungsintegral unter Berücksichtigung von unelastischer Einfach- und Zweifachstreuung aufstellt. Mehrfachstreuungsprozesse können aber nicht vollständig unterdrückt und müssen daher nachträglich von den Spektren subtrahiert werden. Dieses Problem und das der Entfaltung hängen zusammen. Unserer Meinung nach gibt es bisher kein quantitatives Verfahren, was beide Probleme löst.

P.C.Gibbons und Mitarbeiter [B20] geben an, daß Mehrfachstreuungseffekte aus ihren Energieverlustdaten leicht zu entfernen seien, da diese Effekte aufgrund der hohen Primärenergie ihres Elektronenstrahls von 300 keV und der Verwendung dünner Schichten von etwa 1000 Å Dicke sehr gering seien. Diese Angaben deuten eine experimentelle Lösung des Problems an.

Die räumliche Streuverteilung bei unelastischer Streuung wird durch den Faktor

$$\frac{1}{k^2} = \frac{1}{k_0^2(\theta^2 + \theta_E^2)}$$

bestimmt [B16]. Streuwinkel, die kleiner sind als $\theta_E = \frac{\hbar\omega}{2E_0}$, bezeichnen wir als kleine Winkel. Es folgt, daß fast alle Elektronen nur um kleine Winkel gestreut werden. (Für $E_0 = 25$ keV ist $\theta_E \approx 10^{-5}$ rad, für $E_0 = 300$ keV ist $\theta_E \approx 5 \cdot 10^{-5}$ rad, jeweils Energieverluste von etwa 30 eV vorausgesetzt.)

Es kann eine Poissonverteilung für unelastische Mehrfachstreuungsprozesse angesetzt werden:

$$I_n = \left(\frac{d}{\lambda}\right)^n \frac{1}{n!} e^{-\frac{d}{\lambda}}$$

λ sei die mittlere freie Weglänge für unelastische Streuung in einer Festkörperschicht (z.B. Streuung an Plasmonen), d deren Dicke und I_n die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron beim Durchqueren der Schicht n -mal gestreut wird [B7].

Bildet man I_{n+1}/I_n , so erhält man $\frac{d}{(n+1)\lambda}$. Berücksichtigt man weiter, daß die mittlere freie Weglänge in erster Näherung proportional zur Primärenergie E_0 ist [B16], so folgt:

$$\frac{I_{n+1}}{I_n} \approx \frac{1}{(n+1)E_0}$$

Damit ist Gibbons Angabe bestätigt, das Intensitätsverhältnis der einfach und zweifach unelastisch gestreuten Elektronen ist proportional zur Primärenergie.

Man sieht auch, daß es günstig ist, dünne Schichten zu verwenden:

$$\frac{I_n}{I_{n+1}} \approx \frac{1}{d}.$$

Zu dünn dürfen die Schichten allerdings nicht sein, da sonst Oberflächeneffekte dominieren.

In der k-Spektroskopie analysiert man einen Ausschnitt der Streuverteilung im k-Raum. Für Einfach-Streuung ist der Impulsübertrag $\hbar k$ bis auf die Unschärfe $\hbar \Delta k$ genau festgelegt, für Zweifach-Streuung aber nur die Summe der Impulsüberträge:

$$\underline{k}_1 + \underline{k}_2 = \underline{k}$$

Ein Doppelverlustmaximum eines Energieverlustspektrums muß deshalb als das Resultat einer dreidimensionalen Faltung von Einfach-Streuprozessen interpretiert werden. Wegen der $\frac{1}{2}$ -Abhängigkeit der beiden Streuquerschnitte kommt der Hauptbeitrag zu einem Doppelverlust von zwei Streuprozessen mit gleichem Impulsübertrag:

$$\underline{k}_1 = \underline{k}_2 = 1/2 \underline{k}$$

Studiert man Einfach- und Doppelstreuung an Anregungen mit Raumdispersion, so findet man die letzte Überlegung bestätigt (siehe auch [B20]). Der Doppelverlust liegt immer bei etwas niedrigeren Energien als $2 \hbar \omega(k)$.

Wegen der dreidimensionalen Faltung hat der Zweifach-Streuverlust eine höhere Intensität im Verhältnis zum Einfach-Verlust, als aufgrund der Poisson Verteilung erwartet wird. Die dreidimensionale Faltung ist auch verantwortlich für die Form des Zweifach-Streuverlustes (z.B. Doppelplasmonverlust im Al [B10]).

J.Daniels, C.v.Festenberg, H.Raether und K.Zeppenfeld [B16] und P.C.Gibbons und Mitarbeiter [B20] finden übereinstimmend einen mit der Energie ansteigenden Untergrund in Energieverlustspektren. Beide Gruppen deuten diesen Effekt mit der Überlagerung der Spektren durch unelastische Vielfach-Streuprozesse. Diese Erklärung ist plausibel, da die mittlere freie Weglänge von schnellen Elektronen in Festkörpern umgekehrt proportional zum Energieverlust bei Stoßprozessen ist [B16]. Gibbons und Mitarbeiter nehmen eine Untergrundkorrektur mit Hilfe der Funktion $A \cdot (\hbar\omega)^3$ vor. A ist ein für alle Impulsüberträge gültiger Anpassungsparameter [B20]. Wir haben unsere Spektren nicht in digitaler Form vorliegen. Deshalb ist eine graphische Untergrundkorrektur sinnvoll. Die Plasmonendispersion in Aluminium ist so bestimmt worden. Als Voraussetzung ging dabei ein, daß der Untergrund mit der Energie ansteigt. H.J.Höhberger hat mit dieser Methode die Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Wellenzahl k des Aluminiumplasmons bestimmt [B21]. Seine Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Gibbons und Mitarbeitern [B20] überein. Auch die Dispersionskurve der Plasmonresonanz in polykristallinem Aluminium [B10] wurde mit dieser graphischen Untergrundkorrektur ermittelt und zeigt bis zum cut-off-Wellenvektor eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit anderen Messungen und Auswerteverfahren.

Auch die energetische Lage der Inter- und Intrabandübergänge in einkristallinem Aluminium [B22] (siehe Kapitel C) wurde mit einer graphischen Untergrundkorrektur bestimmt. In diesem Fall wird der Untergrund von der niederenergetischen Flanke des 15 eV-Plasmons gebildet. Auf dieser befinden sich die zu $\xi_2(\omega, \underline{k})$ proportionalen Absorptionsmaxima.

In den Silberspektren (siehe Kapitel E) war wegen des Profils der Linien im Energiebereich unter 30 eV und der geringen Wahrscheinlichkeit für unelastische Doppelstreuung im niederenergetischen Bereich eine Untergrundkorrektur nicht erforderlich. Eine Untergrundkorrektur für den höherenergetischen Bereich hätte voraussichtlich keine Auswirkungen, da die Strukturen dort sehr breit sind und ihre Lage nur ungenau bestimmbar ist.

Allein für das zweite Plasmon bei 8 eV scheint eine zuverlässige Bestimmung der Dispersion mit Untergrundkorrektur besser möglich zu sein. Wir haben das Problem zunächst dadurch umgangen, daß die Dispersion einmal für die absoluten Intensitätsmaxima und dann für die Maxima nach graphischer Untergrundkorrektur ermittelt wurde. Zwischen den so gefundenen Kurven muß die tatsächliche Dispersionskurve liegen. Vermutlich gibt das absolute Maximum die Lage der zweiten Plasmonanregung mit ausreichender Genauigkeit wieder.

Für die ergänzenden Messungen an Gold gilt das Gleiche [B19].

Unelastische Mehrfachstreuung ist jedoch nicht der einzige Effekt, der die Auswertung von Spektren problematisch macht. Von beträchtlicher Bedeutung ist ebenfalls die elastisch-unelastische Mehrfachstreuung [B8]. Neben der elastischen Streuung der Elektronen gemäß Gitter- und Zellstrukturfaktoren in die Bragg-Richtungen gibt es eine elastisch diffuse Streuung. Sie enthält einen thermischen Anteil, der vom Debye-Waller-Faktor abhängt. Dazu kommt ein von Gitterfehlern, inneren Hohlräumen, Fremdatomen und Oberflächenschichten herrührender Anteil. Die elastisch diffuse Streuung ist außer im Bereich nahe an den Bragg-Reflexen nahezu streuwinkelunabhängig, bzw. unabhängig vom übertragenen Wellenvektor $\underline{k}$ [B9]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{el} \sim \text{const}$$

$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{el}$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt der diffus elastischen Streuung. Der doppelt differentielle Wirkungsquerschnitt für elastisch-unelastische Doppelstreuung ist also

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{el,inel} \sim \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d(\Omega-\Omega')}\right)_{inel} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d\Omega'}\right)_{el} d\Omega' = \text{const.} \cdot \int \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega}\right)_{inel} d\Omega$$

Wegen des Faktors $1/k^2$ im doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung folgt:

$$\left(\frac{d^2 \epsilon}{d\omega d\Omega} \right)_{el, unel} \sim \operatorname{Im} \left(\frac{-1}{\epsilon(\omega, k \approx 0)} \right)$$

Dieses Ergebnis ist folgendermaßen zu interpretieren.

Jedem Energieverlustspektrum überlagert sich durch elastisch-unelastische Doppelstreuung die Energieverlustfunktion für $k \approx 0$. Es läßt sich eine grobe Einteilung treffen: Für $k \lesssim 1/2k_c$, k_c ist die cut-off-Wellenzahl [B16], ist die elastisch-unelastische Streuung vernachlässigbar und verschwindet im Untergrund der Spektren.

Für $k \gtrsim 1/2k_c$ ist $\left(\frac{d^2 \epsilon}{d\omega d\Omega} \right)_{unel}$ mit $1/k^2$ soweit abgefallen, daß $\left(\frac{d^2 \epsilon}{d\omega d\Omega} \right)_{el, unel}$ bemerkbar wird. Jedes Spektrum bei großen $\underline{k}$ -Vektoren scheint ein Spektrum bei $\underline{k} \approx 0$ zu enthalten [B10]. Da das Spektrum bei $\underline{k} \approx 0$ immer bekannt ist und in den meisten Fällen scharfe Strukturen besitzt, ist es verhältnismäßig leicht, den störenden Beitrag der elastisch-unelastischen Streuung aus den Spektren zu eliminieren [B10][B20].

Die elastisch-unelastische Doppelstreuung kann auch als unelastische Rückstreuung aus Laue-Reflexen oder Debye-Scherrer-Ringen auftreten. In den meisten Fällen ist sie vollständig vernachlässigbar. Die Rückstreuung aus dem (111)-Reflex bei einkristallinem Aluminium liefert allerdings bei großen $\underline{k}$ -Überträgen in $\langle 111 \rangle$ -Richtung einen erkennbaren Beitrag zu den Spektren (siehe Kapitel D).

Neben der unelastischen und der elastisch-unelastischen Mehrfachstreuung muß weiterhin der Einfluß von Oberflächeneffekten wie Streuung an Oberflächenplasmonen und Streuung an Anregungen in Oberflächenschichten berücksichtigt werden. Oberflächenplasmonen beobachtet man in Aluminium mit Al_2O_3 -Deckschichten bei etwa 6,3 eV [B23] und im Silber bei 3,6 eV [B24]. Die Anregungswahrscheinlichkeit von Oberflächenplasmonen nimmt mit $1/k^3$ und damit wesentlich stärker ab als bei Volumenplasmonen. Sie verschwinden deshalb bereits bei kleinen Streuwinkeln und haben nur einen geringen Einfluß in der k -Spektroskopie. Über den Mechanismus der elastisch-unelastischen Doppelstreuung treten sie bei großen Impulsüberträgen wieder in Erscheinung, können aber auf Grund der Kenntnis des $k=0$ -Spektrums relativ leicht von den Spektren subtrahiert werden.

Weniger einfach ist das Volumenplasmon in Al_2O_3 zu behandeln, das ebenfalls bei großen Streuwinkeln durch elastisch-unelastische Doppelstreuung wieder bemerkbar wird [B10]. Unseren Messungen zufolge liegt es bei 22,4 eV (siehe auch [B17]). Es hat keine Auswirkungen auf die Strukturen im Aluminium-Energieverlustspektrum unterhalb von 20 eV.

Das Problem der Oberflächeneffekte ist experimentell jedoch ziemlich einfach durch Schichtdickenvariation der verwendeten Proben in den Griff zu bekommen. Unsere Messungen an Silber und Gold sind an Schichten mit etwa 200, 400 und 700 Å Dicke durchgeführt worden. Vergleiche der Spektren machten es möglich, Oberflächeneffekte zu erkennen und zu subtrahieren (siehe Kapitel E).

- B1 H.-J.HÖHBERGER, DISSERTATION, UNIVERSITÄT MÜNCHEN, 1974
- B1a Figur B1, B3, B4 entsprechen Fig.13, 15, 17 in [B1]
- B2 D.PINES, ELEMENTARY EXCITATIONS IN SOLIDS, W.A.BENJAMIN INC., NEW YORK, 1964
- B3 J.GEIGER, ELEKTRONEN UND FESTKÖRPER, VIEWEG, 1968
- B4 P.C.GIBBONS, J.J.RITSKO, S.E.SCHNATTERLY, REV.SCI. INSTRUM.46, 1546 (1975)
- B5 Je nachdem wie scharf die Strukturen in einem Energiespektrum für eine gesicherte Interpretation aufgelöst werden müssen, ist eine Vorbedingung für die Energieauflösung gegeben. Eine Rolle spielt hier auch die Konkurrenz der optischen und Raman-X-ray (RAMAX) Spektroskopie [B6] [B7]. Da eine verbesserte Monochromatisierung aber immer mit einer Verringerung der Strahlintensität korreliert ist, stellen die schließlich im Experiment gewählten Parameter zumeist einen Kompromiß zwischen Auflösung und Intensität dar.
- B6 H.J.HAGEMANN, W.GUDAT, C.KUNZ, DESY-REPORT SR-74/7, 1974
- B7 P.M.PLATZMAN, P.A.WOLFF, WAVES AND INTERACTIONS IN SOLID STATE PLASMAS, ACADEMIC PRESS, 1973
- B8 H.WATANABE, J.PHYS.SOC.JAPAN 11, 112 (1956)
- B9 M.HORSTMANN, FORTSCHR. PHYSIK 16, 75 (1968)
- B10 H.-J.HÖHBERGER, A.OTTO, E.PETRI, SOL.STATE COMM.16, 175 (1975)
- B11 E.PETRI, DIPLOMARBEIT, UNIVERSITÄT MÜNCHEN, 1973
- B12 W.LEGLER, ZEITSCHR.F.PHYS.171, 424 (1962)
- B13 W.A.M.HARTL, ZEITSCHR.F.PHYS.191, 503 (1966)
- B14 Das Magnetfeld wird durch zwei Spulen erzeugt, zwischen denen die Hochspannungszuführung zur Mittelelektrode hindurchgeht. Bei dieser Geometrie entsteht ein inhomogenes Magnetfeld, das am besten durch den Spulenstrom definiert werden kann (siehe [B1])

- B15 H.LAM VAN, DIPLOMARBEIT, UNIVERSITÄT MÜNCHEN, 1974
- B16 J.DANIELS, C.v.Festenberg, H.RAETHER, H.ZEPPENFELD, SPRINGER TRACTS IN MODERN PHYSICS 84, 77 (1970), H.RAETHER, SPRINGER TRACTS IN MODERN PHYSICS 38, 95 (1965)
- B17 N.SWANSON, PHYS.REV.165, 1067 (1968)
- B18 J.HUBBARD, PROC.PHYS.SOC., LONDON, SECT.A 68, 976 (1955)
- B19 C.WEHENKEL, B.GAUTHE, VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION PHYSICS, ed. by E.E.KOCH, R.HAENSEL, C.KUNZ, PERGAMON, VIEWEG 1974, p.455
- B20 P.C.GIBBONS, S.E.SCHNATTERLY, J.J.RITSKO, J.R.FIELDS PHYS.REV.B13, 2451 (1976)
- B21 H.J.HÜBBERGER, W.HANKE, A.OTTO, E.PETRI wird veröffentlicht
- B22 E.PETRI, A.OTTO, PHYS.REV.LETT.34, 1283 (1975)
- B23 C.J.POWELL, J.B.SWAN, PHYS.REV.115, 869 (1956)
- B24 A.OTTO, ZEITSCHR.F.PHYS.185, 232 (1965)

KAPITEL C UND D

Einführung: "Es ist die Theorie, die entscheidet, was beobachtet werden kann." Diese Bemerkung Einsteins veranlaßte Heisenberg zu Überlegungen, deren Ergebnis die Formulierung der Unbestimmtheitsrelation war [CD 1]. Einstein's Bemerkung beschreibt die Situation an den Grenzen der naturwissenschaftlichen Erkenntnis.

Betrachtet man weniger universale theoretische Entwürfe, so findet man, daß Theorie und Experiment gleichwertig und aufeinander angewiesen sind.

Denkmodelle müssen experimentell überprüft werden. Aus dieser Überprüfung kommt häufig der Anstoß, verbesserte Modelle zu entwickeln. Experimente bedürfen der theoretischen Ansätze, über deren Gültigkeitsbereich sie dann entscheiden.

Über die Eigenschaften des Elektronenplasmas in Metallen und Halbleitern gibt es bislang nur recht einfache Modellvorstellungen [CD2]. Einfach bedeutet hier, daß relativ viele Anteile der im Festkörper vorhandenen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Die Lindhard'sche Theorie der Dielektrizitätskonstanten [CD5][CD6] orientiert sich am Modell eines Nahezu Freien Elektronengases (NFE) mit homogenem positiven Hintergrund (Jellium model) [CD6]. Die Random Phase Approximation (RPA) führt an diesem Modell zu den gleichen Resultaten wie die Lindhard'sche Theorie [CD3a][CD3b][CD2]. Sie ist jedoch ebenso auf Festkörper mit periodischem Gitterpotential anwendbar [CD3c] und kann in einer Weise modifiziert werden, die den kurzreichweitigen Coulomb-Korrelationen im Elektronengas mit metallischer Dichte Rechnung trägt [CD4].

Es hat sich herausgestellt, daß die Leitungselektronen in den bcc-Metallen⁺ Na und K und dem fcc-Metall⁺ Al dem

+bcc base centered cubic = Basis-Flächen-zentriert kubisch CD7

Verhalten des Nahezu Freien Elektronengases am nächsten kommen [CD2]. Es ist deshalb vernünftig, mit der Methode der k-Spektroskopie zunächst eine dieser Substanzen zu untersuchen. So können die Experimente mit den weiterentwickelten theoretischen Modellvorstellungen koordiniert werden.

Wir wollen kurz die wichtigsten Arbeiten skizzieren. N.D.Mermin führt eine Relaxationszeit in die Lindhard'sche Dielektrizitätskonstante ein [CD8]. Eine Reihe von Autoren beschäftigen sich mit dem NFE-Ansatz. K.S.Singwi, M.P.Tosi, R.H.Land und A.Sjölander [CD9] [CD10], sowie P.Vashishta und K.S.Singwi [CD11] berücksichtigen Elektronenkorrelationen bei metallischen Elektronendichten. L.Hedin und B.I.Lundquist [CD12] versuchen, Vielteilcheneffekte durch effektive lokale Austausch- und Korrelationspotentiale zu approximieren.

Das Elektronenplasma eines Festkörpers ist nicht in ein positiv geladenes Gelee eingebettet, sondern in ein periodisches Gitterpotential eingeschlossen. Die drastische Näherung eines jellium models fordert realistischere Theorien mit "local field corrections" [CD14a,b] heraus. D.S.Falk [CD13] untersucht den Einfluß eines Gitters auf die dielektrischen Eigenschaften eines Elektronengases. Im Grenzfall schwacher Bindung (weak binding limit) ist der Einfluß der Gittersymmetrie tatsächlich gering. N.Wiser [CD14a] und S.L.Adler [CD14b] leiten für Elektronen im periodischen Potential eine modifizierte RPA mit Bandstruktur (RPAB) ab. W.M.Saslow und G.F.Reiter [CD60] berechnen die Beziehung zwischen der RPAB-dielektrischen Funktion und der Streuwahrscheinlichkeit in Energieverlustexperimenten an periodischen Systemen. K.C.Pandey, P.M.Platzman, P.Eisenberger und E-Ni Foo [CD15] diskutieren qualitative Eigenschaften der RPAB. Sie finden, daß der Unterschied zwischen RPA und RPAB sehr viel kleiner ist als die experimentell festgestellten Abweichungen von der RPA. Die Vernachlässigung der räumlichen Austausch- und Coulomb-Korrelationen des Elektronenplasmas im Festkörper scheint der entscheidende Mangel der RPA zu sein.

C. DIREKTE NICHTVERTIKALE INTERBAND- UND INTRABAND-ÜBERGÄNGE IN ALUMINIUM

Die Dispersion der Plasmonresonanz in polykristallinem Aluminium ist bereits von zahlreichen Autoren untersucht worden [CD16]. Die zuletzt veröffentlichten Arbeiten gehen besonders auf den Verlauf der Dispersionskurve jenseits vom cut-off-Wellenvektor k_c in Elektron-Loch-Band [CD6] ein [CD17] [CD18] [CD19]. Die Abweichungen vom Verhalten eines RPA-Elektronengases deuten auf Elektronenkorrelationen hin [CD20] [CD18].

Für $0,75 \text{ \AA}^{-1} \leq |k| \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ verhält sich die Dispersionskurve wie

$$\hbar\omega = \hbar\omega_p + \alpha \frac{\hbar^2}{m} k^2$$

mit $\alpha = 0,401 \pm 0,07$ und $\hbar\omega_p = 14,5 \pm 0,15 \text{ eV}$ [CD21] (siehe Figur C1). Der theoretische Wert des Dispersionskoeffizienten α wurde innerhalb der RPA mit Austausch-Korrekturen berechnet [CD22]:

$$\alpha_{\text{RPA}} = \frac{3E_F}{5\hbar\omega_p} \left(1 - \frac{\hbar^2\omega_p^2}{16E_F^2} \right)$$

und ergibt für Aluminium

$$\alpha_{\text{RPA}} = 0,393$$

ohne Berücksichtigung der Hintergrund-Polarisierbarkeit. In diesem Bereich ist eine Beschreibung des Elektronengases mit Hilfe der RPA durch die experimentellen Ergebnisse gerechtfertigt.

Nicht geklärt bleibt allerdings, warum der Dispersionskoeffizient in der verbesserten Näherung von Vashishta und Singwi [CD11], welche Korrekturen für Vielteilcheneffekte enthält:

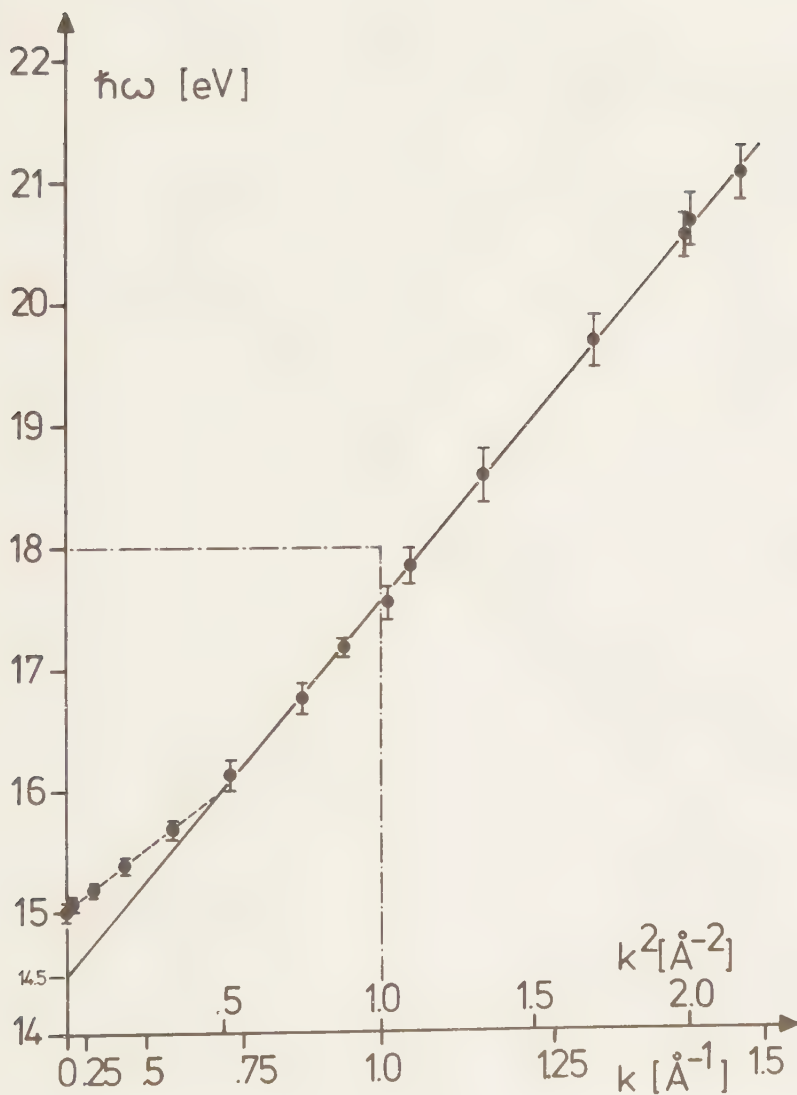
$$\alpha_{VS} = \frac{3E_F}{5\hbar\omega_p} \left(1 - \frac{5}{12} \gamma \frac{\hbar^2 \omega_p^2}{E_F^2} \right)$$

den abweichenden Wert $\alpha_{VS} \approx 0,355$ ergibt. Der Wert für den Korrekturterm γ ist aus Tabelle III von Referenz [CD11] entnommen.

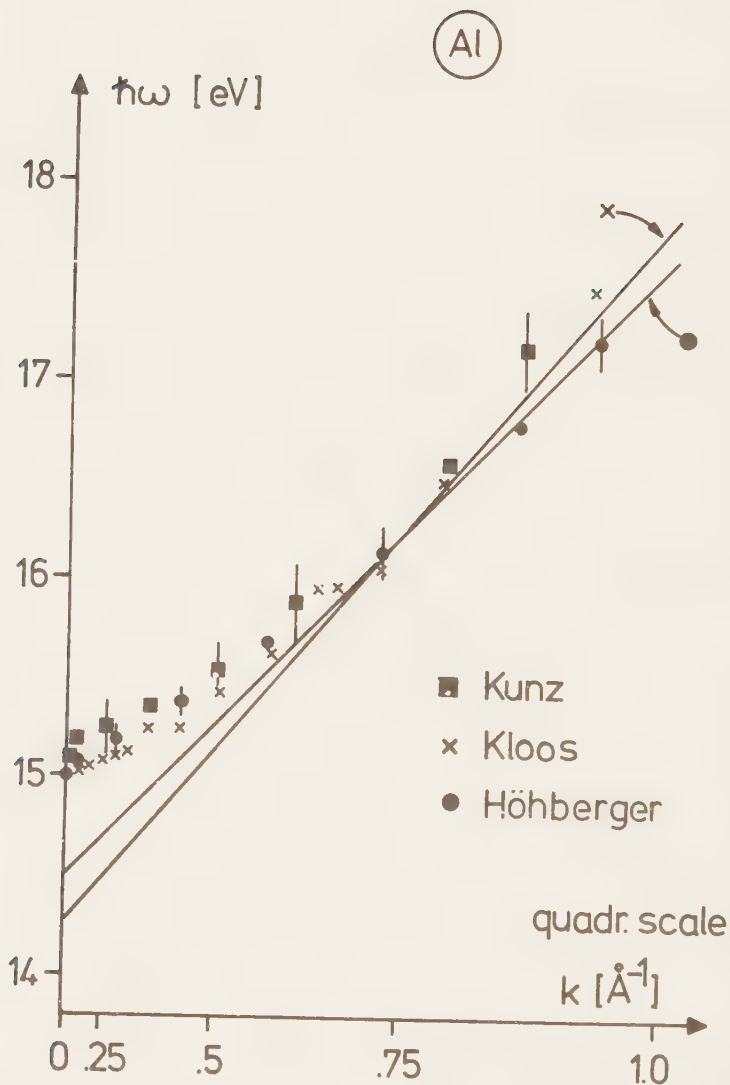
Bereits in einer der ersten Veröffentlichungen zur Plasmadispersion in Aluminium sind Abweichungen von der quadratischen Dispersion für den Bereich kleiner Wellenzahlen mit $k \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich zu erkennen [CD23]. Durch Messungen von Kloos [CD24] und unserer Arbeitsgruppe [CD18] wird das explizit bestätigt. In Figur C2 haben wir die ausgezeichnet übereinstimmenden Ergebnisse dieser drei Arbeiten im Bereich kleiner Wellenzahlen zusammengestellt. Die beiden Linien in Figur C2 zeigen die von Kloos [CD24] und unserer Arbeitsgruppe [CD18] ermittelten Dispersionskurven (= Geraden bei quadratischer Abszisse), die man aus einer Interpolation der Plasmonenergien für $0,75 \leq k \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ erhält. Unsere Werte (siehe Figur C1 und Ausschnitt daraus in Figur C2) weisen auf einen etwas kleineren Dispersionskoeffizienten als bei [CD23] und [CD24] hin. Der Verlauf der Dispersionskurve in Figur C1 im Bereich kleiner Wellenzahlen, wo die Kurve zu höheren Energiewerten verschoben zu sein scheint, ist auf jeden Fall ein gesichertes experimentelles Ergebnis. Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß Gibbons und Mitarbeiter [CD19] Meßergebnisse veröffentlicht haben, die mit unseren im Bereich kleiner und großer Wellenzahlen nicht gut übereinstimmen (siehe Figur C3).

Eine Verschiebung der Plasmafrequenz zu größeren Werten als der FE-Plasmafrequenz bei gleicher Elektronendichte wäre bei Vorhandensein einer optischen Absorptionslinie mit kleinerer Frequenz als der FE-Plasmafrequenz einfach erklärbar.

Der Zusammenhang zwischen kollektiven Oszillationen und Interbandübergängen wurde erstmals von Wilson im Rahmen einer phänomenologischen Theorie diskutiert [CD25]. Wir möchten auf eine modernere Theorie zurückgreifen, die Wilsons Resultate bestätigt [CD26, Seite 1629]. Ehrenreich, Philipp und Segall [CD42] interpretieren ihre Reflexionsmessungen an Aluminium mithilfe der RPA-dielektrischen Funktion von Ehrenreich und Cohen [CD44]:

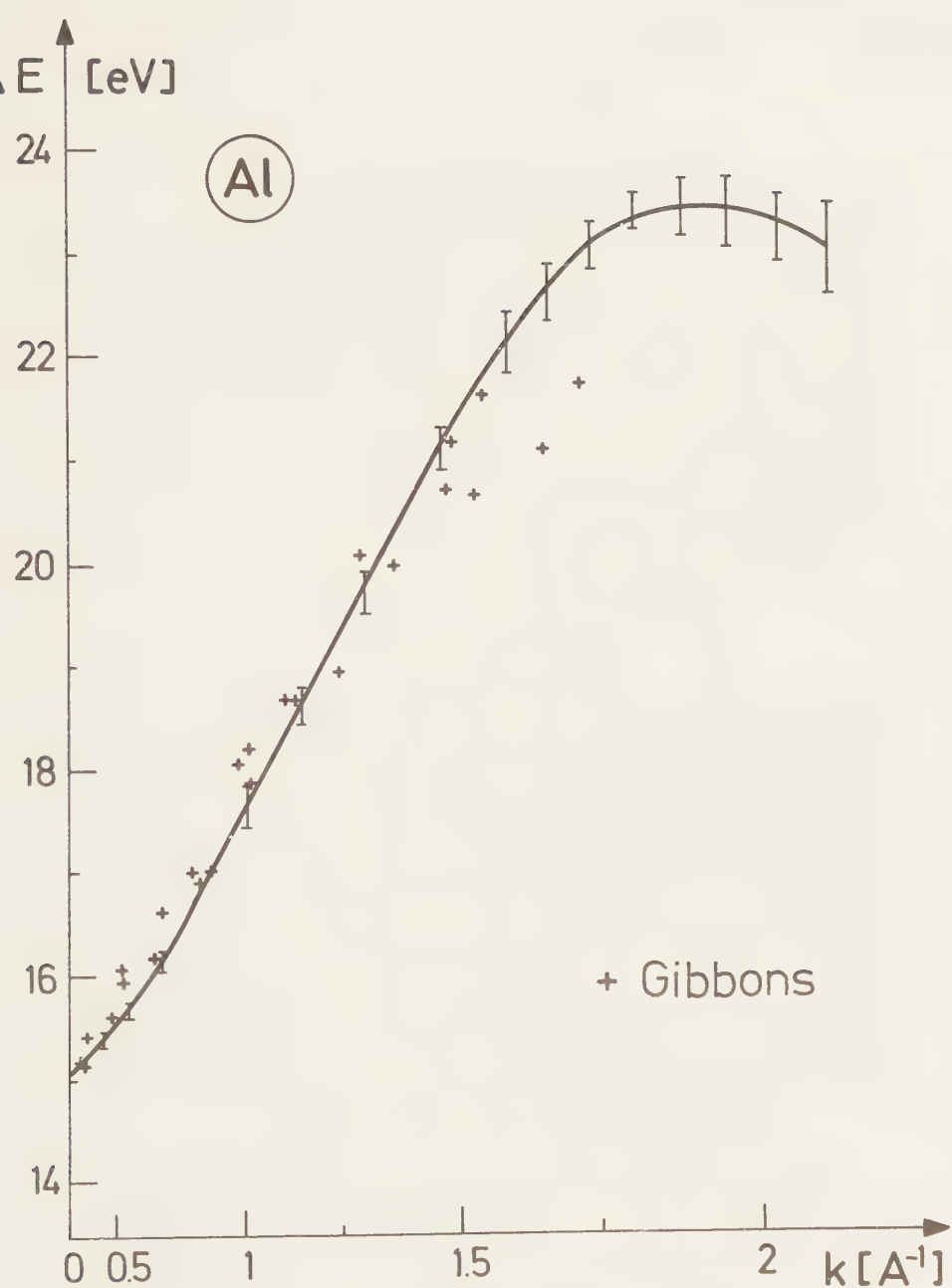


Figur C1. Dispersionskurve der Plasmonresonanz in polykristallinem Aluminium für $k \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ gemäß Referenz [CD18]. Bei $k \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ ist eine Diskontinuität des Dispersionskoeffizienten nachweisbar. Der eingerahmte Ausschnitt wird in Figur C2 vergrößert abgebildet.



Figur C2. Plasmondispersion für $k < 1 \text{ \AA}^{-1}$

Messungen von Kunz [CD23], Kloos [CD24] und Höhberger e. al. [CD18] stimmen in diesem Bereich gut überein.



Figur C3. Plasmondispersion in polykristallinem Aluminium nach Hühberger e. al. [CD10] (durchgezogene Kurve). Zum Vergleich sind Meßwerte von Gibbons e. al. [CD19] angegeben.

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_c)} - \left(\frac{e^2}{\pi}\right) \frac{1}{m} \int d^3q \sum_{\ell\ell'} f_{\ell}(q) \frac{f_{\ell\ell'}^{\mu}}{(\omega + i/\tau_{\ell\ell'})^2 - \omega_{\ell\ell'}^2} \quad (C1)$$

$\omega_p = ((4\pi n_c e^2)/m^+)^{1/2}$ ist die Leitungsband-Plasmafrequenz, n_c die Leitungsbandelektronendichte, m^+ die mittlere effektive Masse, τ_c die möglicherweise frequenzabhängige Relaxationszeit für angeregte Zustände im Leitungsband, $f_{\ell}(q)$ die Fermiverteilungsfunktion für Elektronen mit Wellenzahl q im Band ℓ , $\tau_{\ell\ell'}$ ist eine Interbandübergang-Relaxationszeit und

$$\hbar\omega_{\ell\ell'} = E_{\ell}(q) - E_{\ell'}(q),$$

wobei $E_{\ell}(q)$ die Energie eines Bloch-Elektrons mit Wellenzahl q im Band ℓ bezeichnet.

$$f_{\ell\ell'}^{\mu} = \frac{2}{\hbar\omega_{\ell\ell'} m} |p_{\ell\ell'}^{\mu}|^2 \quad (C2)$$

ist die Blochwellen-Oszillatorstärke und

$$p_{\ell\ell'}^{\mu} = \frac{1}{V_a} \int_0 u_{q\ell'}^* p^{\mu} u_{q\ell} d^3x \quad (C3)$$

Die Integration geht über eine Einheitszelle mit Volumen V_a , p^{μ} ist der Impulsoperator in Richtung der Blochwelle mit Wellenzahl q und $u_{q\ell}$ ist der gitterperiodische Teil der Bloch-Wellenfunktion $|q\ell\rangle$.

Die Definition der Oszillatorstärke in Gleichung (C2) stimmt mit der bei Pines überein [CD45, Seite 171, Glchnng(4-15)]. Für direkte vertikale Bandübergänge ist die Darstellung von Pines, entsprechend den Gleichungen (A18) und (A19) in der Einleitung [CD45], mit der von Ehrenreich und Cohen gemäß Gleichung (C1) [CD44] äquivalent. Das wird erkennbar, wenn man die Integration und Summationen in (C1) durch eine Summation über $\mathbf{V}$ versetzt. Mit $\mathbf{V}$ werden dann sämtliche möglichen angeregten Zustände indiziert, zu denen das System aus dem Grundzustand 0 durch direkte vertikale Bandübergänge ($k = 0$) angeregt werden kann.

Da wir direkte nichtvertikale Bandübergänge zu berücksichtigen haben, kann Gleichung (C1), die nur auf direkte vertikale Übergänge anwendbar ist, nur zu qualitativen Aussagen herangezogen werden. Wir gehen davon aus, daß auch bei nicht-vertikalen Übergängen eine dielektrische Funktion der gleichen Struktur wie (C1) gilt. Die in (C1) vorkommenden Parameter ω_p , τ_c , $f_{\ell\ell'}^{\mu}$, $\omega_{\ell\ell'}$, $\tau_{\ell\ell'}$ müßten für eine quantitative Aussage in Abhängigkeit vom Wellenvektortransfer $\mathbf{k}$ bekannt sein.

Ehrenreich und Philipp [CD42] haben gezeigt, daß man die

dielektrische Funktion generell in zwei Anteile

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^{(f)}(\omega) + \delta\epsilon^{(b)}(\omega) \quad (C4)$$

zerlegen kann, von denen

$$\epsilon^{(f)}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\kappa_c)} \quad (C5)$$

Intrabandeffekte repräsentiert und

$$\delta\epsilon^{(b)}(\omega) = -\left(\frac{e^2}{\pi}\right) \frac{1}{m} \int d^3q \sum_{\ell\ell'}' \frac{f_{\ell\ell'}^{\ell\ell'}}{((\omega + i\kappa_{\ell\ell'})^2 - \omega_{\ell\ell'}^2)} \quad (C6)$$

Interbandeffekte.

Plasmaschwingungen sind gekennzeichnet durch Nullstellen des Realteils der dielektrischen Funktion, $\epsilon_1(\omega) = 0$, und einen kleinen Imaginärteil in denselben Bereichen, $\epsilon_2(\omega) \approx 0$. Die Bestimmungsgleichung für die Plasmafrequenz in einem Bereich verschwindender Absorption ($\epsilon_2(\omega) \approx 0$) lautet:

$$\epsilon_1(\omega) \equiv \epsilon_1^{(f)}(\omega) + \delta\epsilon_1^{(b)}(\omega) = 0$$

Daraus folgt

$$\omega^2 = \omega_p^2 / (1 + \delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)) \quad (C7)$$

Man sieht an Gleichung (C6), daß $\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)$ in (C7) einen negativen Wert annimmt, wenn der oder die stärksten Interbandübergänge bei niedrigeren Energien liegen als die Plasmonenergie ($\omega_{\ell\ell'} < \omega_p$). Im umgekehrten Fall ist $\delta\epsilon_1^{(b)}(\omega)$ positiv. Diese Zusammenhänge werden ausführlicher bei [CD26] und [CD42] diskutiert. Für unsere weiteren Überlegungen ist nur die einfache, daraus ableitbare Aussage wichtig, daß Interbandübergänge bei kleineren (größeren) Frequenzen als die FE-Plasmafrequenz die Plasmafrequenz zu höheren (niedrigeren) Werten als die FE-Plasmafrequenz verschieben [CD26] [CD25].

Von den Interbandübergängen in Al [CD42, Seite 1924, Tab. II] ist nur der bei 1,5 eV signifikant. Er ist in den letzten Jahren gründlich untersucht worden [CD42][CD27][CD28][CD30].

Die Plasmafrequenz in Aluminium (NFE-Modell) unter Berücksichtigung der optischen Masse m^+ und der Hintergrund-DK

ist gegeben durch $\omega_p^2 = (4\pi n e^2) / m^+ \epsilon_{\infty}$

Setzt man $m^+ = m$ und $\epsilon_{\infty} = 1$, so folgt $\hbar\omega_p = 15,7$ eV.

Berechnet man ϵ_{∞} aus den $\epsilon_2(\omega)$ Werten im I_{II} III Übergangsbereich zwischen 71 und 500 eV [CD30], so erhält man $\epsilon_{\infty} = 1,034$ und daraus $\hbar\omega_p = 15,45$ eV [CD31]. Aus der gemessenen Plasmonenergie $\hbar\omega_{pEX} = 14,97 \pm 0,02$ eV [CD32] [CD16] [CD33] leitet man mit $\epsilon_{\infty} = 1,034$ ab

$$m^+ = 1,06 \cdot m$$

Unsere Argumentation läuft darauf hinaus, die Verschiebung der Plasmonresonanz von 14,5 eV, dem aus der Dispersionskurve extrapolierten Wert, auf 15 eV und den Verlauf der Dispersionskurve für $k \leq 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Figur C1) mit dem Interbandübergang bei 1,5 eV in Verbindung zu bringen. Möglicherweise existieren einige schwache, nicht diskrete Interbandübergänge oberhalb von 15 eV, die das Plasmon zu niedrigeren Energiewerten (von 15,45 eV nach 14,5 eV) verschieben [CD31][CD42, Seite 1924].

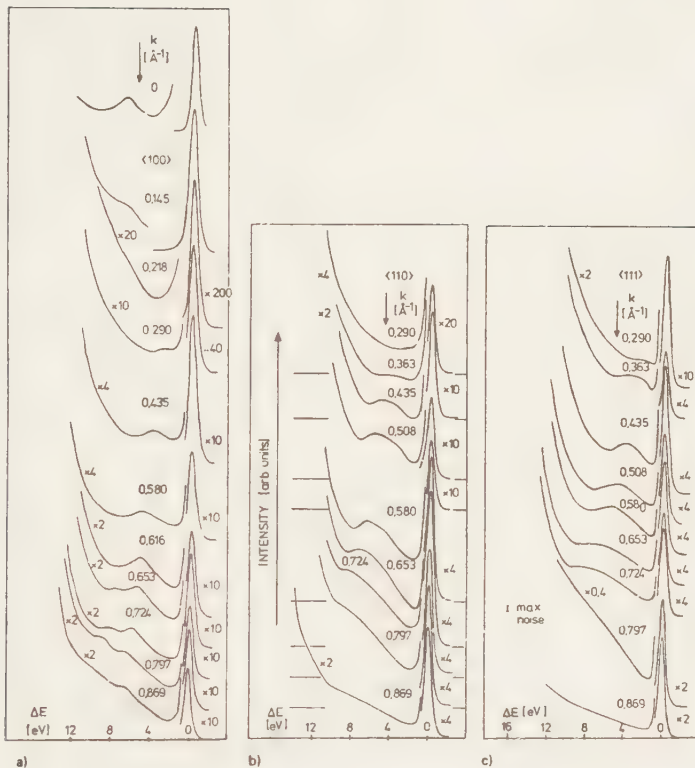
Es stellt sich die Frage, ob der Einfluß von individuellen Anregungen, d.h. die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren, auf die Energieverlustfunktion (insbesondere auf die kollektive Plasmonanregung) von Al nicht mit Hilfe der k-Spektroskopie experimentell weiter geklärt werden kann.

Wir haben Energieverlustspektren an einkristallinen Aluminiumschichten mit $\{110\}$ -Orientierung aufgenommen. Aluminium ist ein fcc-Kristall. Daher liegen bei $\{110\}$ -Orientierung die $\langle 100 \rangle$ -, die $\langle 110 \rangle$ - und die $\langle 111 \rangle$ -Richtung in einer $\{110\}$ -Ebene. In Figur C4 sind Energieverlustspektren für Impulsüberträge $\hbar k$ in $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung abgebildet.

Man kann erkennen, daß neben der Primärlinie bei 0 eV für $k \geq 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ mit zunehmendem k neue Strukturen in den Spektren auftauchen. Diese neuen Strukturen zeigen Unterschiede in Dispersion und Umriß für die verschiedenen kristallinen Richtungen. Für $k \parallel \langle 100 \rangle$ und $|k| \geq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ erscheinen zwei deutlich trennbare Maxima in den Verlustspektren. Auch das breite Maximum in den Spektren für $k \parallel \langle 110 \rangle$ kann bei $|k| \approx 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ als Doppelstruktur identifiziert werden [CD34]. Mit wachsendem k werden die Strukturen für alle drei Richtungen breiter und schwächer und verschwinden zwischen $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ und $1,0 \text{ \AA}^{-1}$.

Nur für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung haben wir auch Spektren aufgenommen, in denen das Oberflächenplasmon bei 6,5 eV zu sehen ist. Es entsteht an den Aluminium-Aluminiumoxid Grenzflächen. Sein Wirkungsquerschnitt verschwindet mit k^{-3} , wie es durch die drei Spektren für $k \parallel \langle 100 \rangle$, $|k| = 0; 0,145; 0,218 \text{ \AA}^{-1}$ recht anschaulich demonstriert wird.

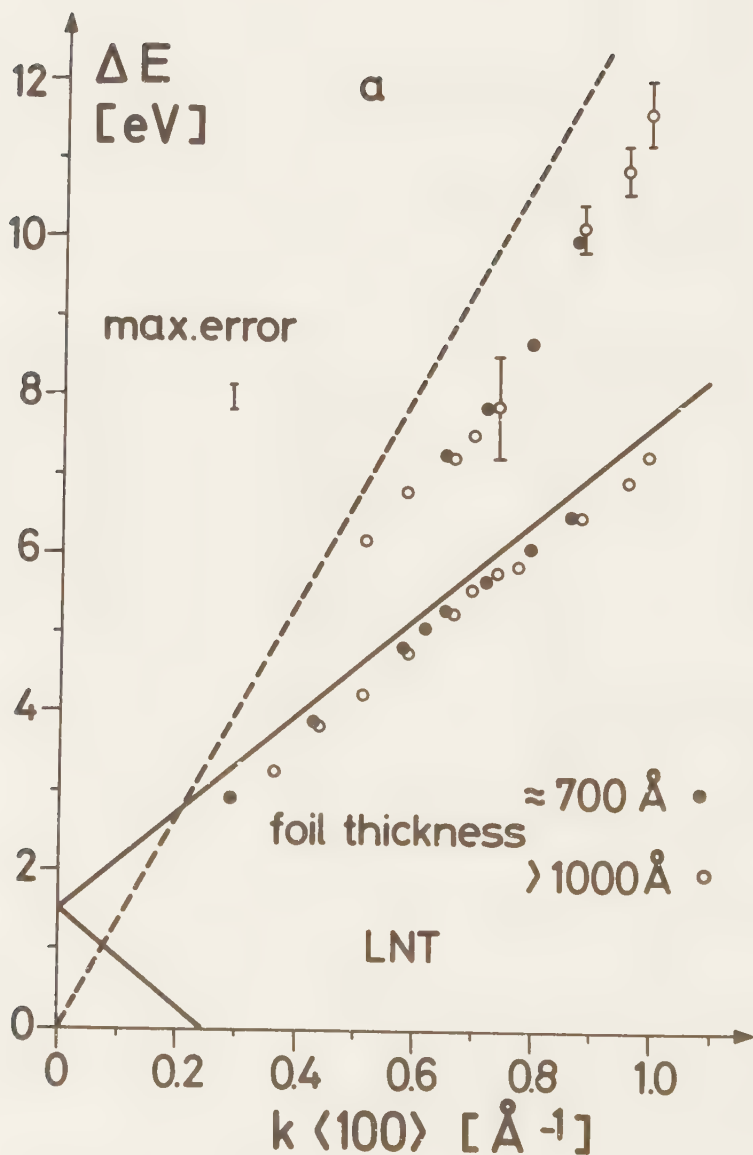
Die Dispersion der neuen Strukturen ist in die Figuren C5, C6 und C7 eingezeichnet.



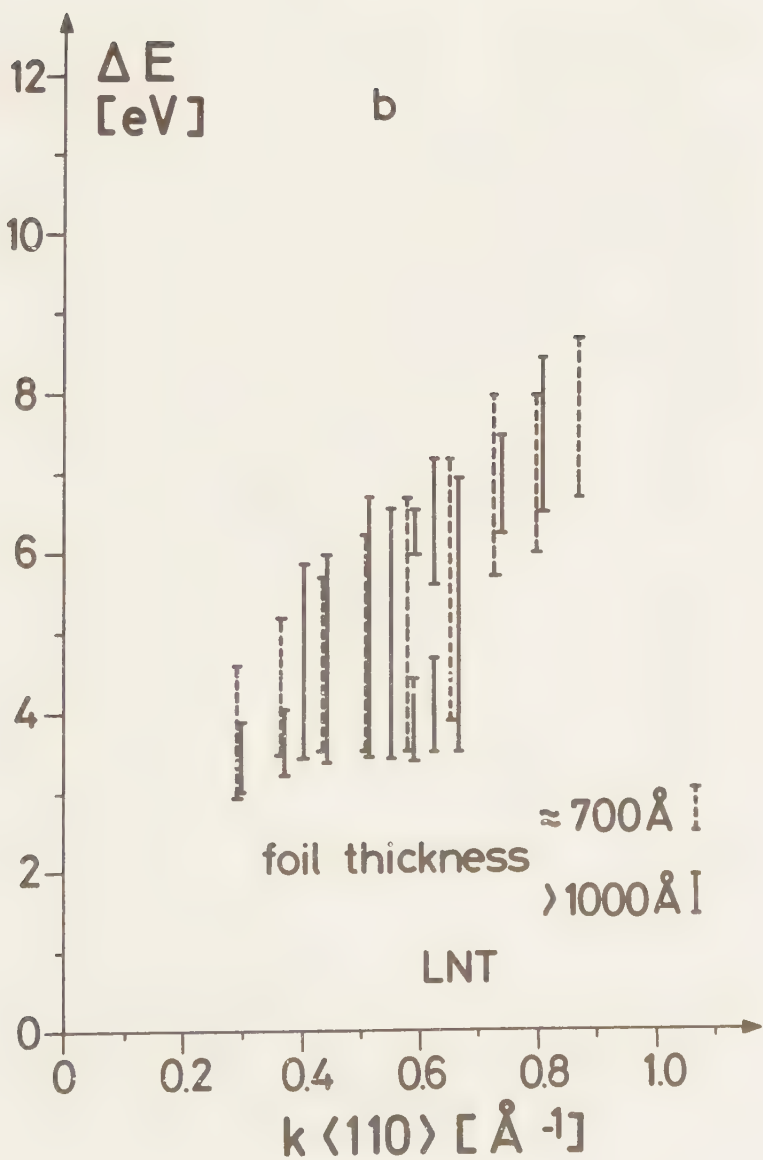
Figur C4. Energieverlustspektren mit Inter- und Intradbandübergängen im Energiebereich zwischen 2 und 12 eV für $\underline{k}$ parallel zu den Kristallrichtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$. $\frac{k}{\text{\AA}^{-1}}$ nimmt von oben nach unten von $0,290 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,869 \text{ \AA}^{-1}$ zu. In den drei Spektren für $k = 0 \text{ \AA}^{-1}$, $0,145 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,218 \text{ \AA}^{-1}$ mit $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ ist erkennbar, wie der Streuquerschnitt für das Oberflächenplasmon mit ω^{-3} verschwindet.

(max. noise : maximales Rauschen)

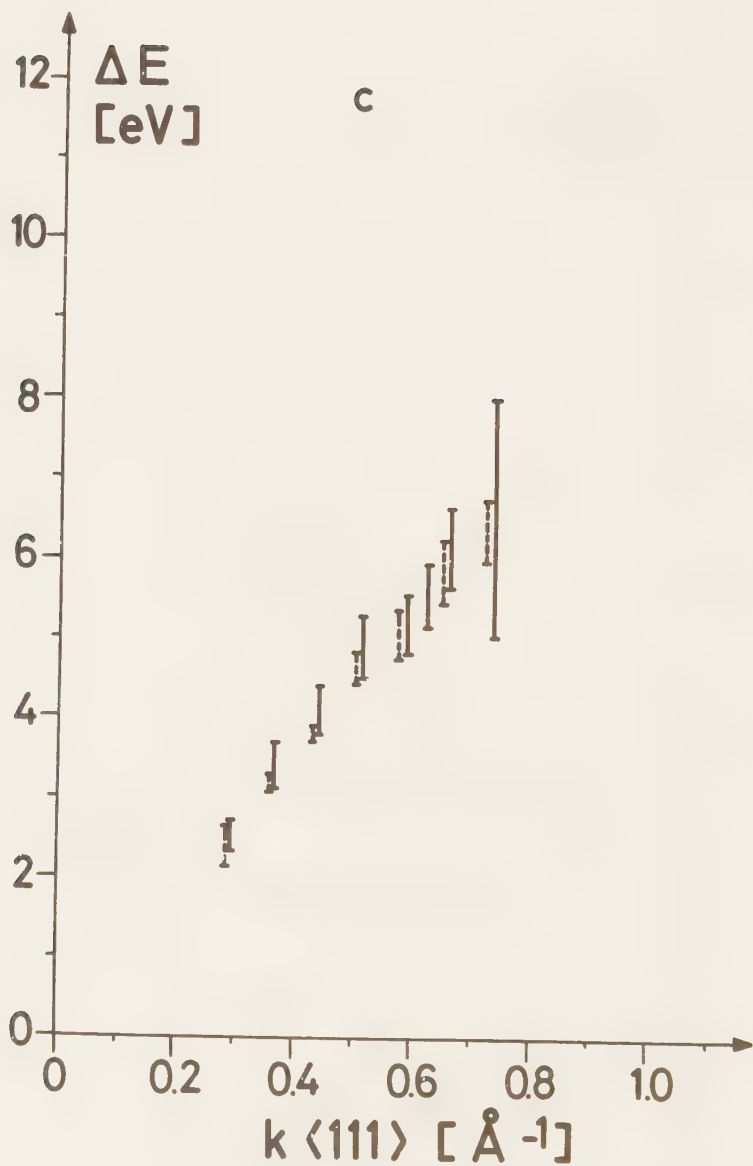
(Ordinate : Intensität in willkürlichen Einheiten, Intensitätsvergleiche sind nur innerhalb einer Spalte möglich)



Figur C5. Dispersion der Strukturen für $k \parallel \langle 100 \rangle$ in Figur C4.
 Durchgezogene Linien: Nichtvertikale Interbandübergänge, gestrichelte Linie: Nichtvertikale Intrabandübergänge, gemäß NFE Modell in Figur C8.
 (NFE: Nahezu Freies Elektronengas)



Figur C6. Dispersion der Strukturen für $k \parallel \langle 110 \rangle$ in Figur C4.



Figur C7. Dispersion der Strukturen für $\underline{k} \parallel \langle 111 \rangle$ in Figur C4.

Wir führen sie auf direkte nichtvertikale Interband- und Intrabandübergänge zurück.

Am Beispiel der Strukturen in den Spektren für $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ können wir diese Deutung auf anschauliche Weise begründen. Eine quantitative Analyse müßte Übergänge in der gesamten Brillouinzone und $\underline{k}$ -abhängige Matrixelemente berücksichtigen.

Unsere qualitative Analyse berücksichtigt nur die wesentlichen Eigenschaften der Bandstruktur von Aluminium entlang der beiden Linien X- Γ -X und X-W-X im ausgedehnten Zonenschema. Diese beiden Linien tragen am meisten zur kombinierten Zustandsdichte für Übergänge mit $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ bei. Das bedeutet, daß nichtvertikale Elektronenübergänge mit Impulsübertrag $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ fast nur in der Nähe von zwei $\{100\}$ -Brillouinzonengrenzflächen mit $\underline{k}$ parallel zu X- Γ -X und auf vier $\{100\}$ -Brillouinzonengrenzflächen mit $\underline{k}$ parallel zu X-W-X stattfinden können. [CD42]

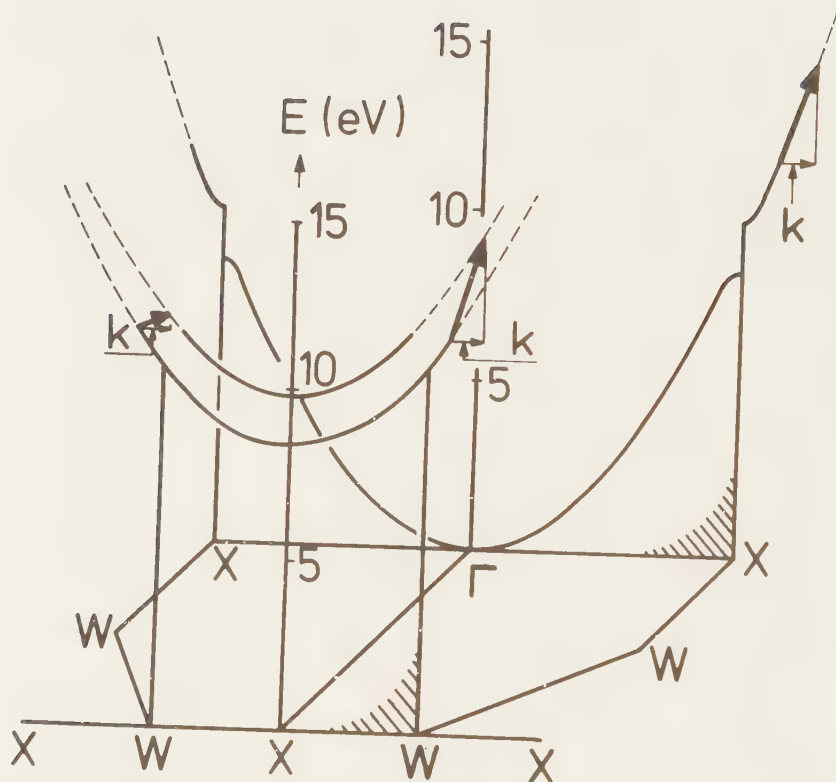
Das Pseudopotential U_{200} spaltet die NFE-Parabel an den Brillouinzonengrenzen der Klasse $\{100\}$ in Parallelbänder mit $2 U_{200} \approx 1,5$ eV Abstand auf [CD39]. Optische (vertikale) Übergänge zwischen diesen Parallelbändern geschehen hauptsächlich in der Nähe der W-Punkte des reziproken Gitters [CD40] [CB41]. Ehrenreich, Philipp und Segall bezeichneten derartige Übergänge als Parallelbandübergänge [CD42].

In Figur C8 werden schematisch die Parallelbänder über der Linie W-X-W und die NFE-Parabel mit den 1,5 eV-Bandlücken an den Brillouinzonengrenzen über X- Γ -X dargestellt. Oberhalb der Fermienergie, $E_F = 11,66$ eV (kubische Gitterkonstante von Aluminium: $a_{Al} = 4,0496 \text{ \AA}$ bei RT), sind die Bänder in Figur C8 gestrichelt gezeichnet.

Im Rahmen dieses Modells gibt es Elektronenübergänge von der Fermikante in unbesetzte Zustände der NFE-Parabel über der Linie X- Γ -X:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} [2k_F \cdot k + k^2] \quad \text{mit} \quad \Delta E = E(\underline{k}_F + \underline{k}) - E_F \quad (C2)$$

und in unbesetzte Zustände im Parallelband über der Linie X-W-X:



Figur C8. Interband- und Intrabandübergänge in einem NFE-Bandschema von Al für die X- Γ -X und W-X-W Linien im Ausgedehnten Bandschema, in perspektivischer Sicht. Drei direkte nichtvertikale Übergänge für ein vorgegebenes $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ sind eingezeichnet.

$$\Delta E = 2U_{200} \pm \frac{\hbar^2}{2m} \left[2(k_F^2 - (2\pi/a_{A1})^2)^{1/2} k + k^2 \right] \quad (C3)$$

Der Abstand $\overline{FX}$ beträgt $2\pi/a_{A1} \cdot (k_F^2 - (2\pi/a_{A1})^2)^{1/2}$ entspricht $\overline{FW}$ in Figur C8.

Für kleine k kann der k^2 -Term vernachlässigt werden. Dann erhält man die linearen Dispersionsbeziehungen, die in Figur C5 eingezeichnet sind. Die zugehörigen experimentellen Werte liegen jeweils unterhalb der theoretischen Dispersionsgeraden für Intraband- und Interbandübergänge.

Eine bessere Übereinstimmung kann erzielt werden, wenn man annimmt, daß der Schwerpunkt der Bandübergänge bei $k_0 < (k_F^2 - (2\pi/a_{A1})^2)^{1/2}$ liegt. Für den Fall der Parallelbandübergänge ist diese Annahme durch die Rechnungen von D.Brust [CD40] gut abgesichert.

Unser Modell erklärt also die Meßergebnisse in recht überzeugender Weise.

Die Energieverlustfunktion $\text{Im}(-1/\epsilon(\omega, k))$ eines entarteten freien Elektronengases in Lindhard'scher Näherung [CD5] bekommt neben dem dominierenden Plasmonpeak bei zunehmendem k ein zweites schwaches Maximum auf der niederenergetischen Seite des Plasmons (siehe Figur 7 in [CD16]). Einzelanregungen, die von A.J.Glick und R.A.Ferrell [CD35] als Intrabandübergänge identifiziert worden sind, sind für das Entstehen des zweiten Maximums verantwortlich.

Mit weiter zunehmender Wellenzahl wird der Intrabandpeak stärker und der energetische Abstand zur Plasmonresonanz immer kleiner. Erreicht k den Wert der cut-off-Wellenzahl [CD36]

$$k_c = \omega_p/v_F$$

(v_F : Fermigeschwindigkeit), so überschreitet das Plasmon die Grenze zum Einteilchenband und seine Dämpfung beginnt infolge des hier einsetzenden Zerfalls in Einzelanregungen beträchtlich anzusteigen (Landau Dämpfung). Die Separation von kollektiven Effekten (Plasmon) und Einteilchen-Effekten (Intrabandübergänge im Einteilchenband) ist für $k \gtrsim k_c$ nicht mehr möglich [CD36][CD37].

Für $k < k_0$ sind Intrabandeffekte bisher lediglich bei Raman-Streuung in entarteten Halbleiter Plasmen beobachtet worden [CD38].

Unser Experiment ist das erste, was diesen Effekt bei metallischen Elektronenplasmen nachweist.

Mit einer einfachen Abschätzung soll jedoch auf die Grenzen unserer qualitativen Analyse aufmerksam gemacht werden. Betrachtet man die linearen Terme in den eckigen Klammern von Gleichung (C2) und (C3), so findet man

$$2k_F \cdot k \approx 3,5 \text{ \AA}^{-1} \cdot k \quad \text{und} \quad 2(k_F^2 - (\frac{2}{a_{Al}})^2)^{1/2} \cdot k \approx 1,6 \text{ \AA}^{-1} \cdot k.$$

Die Vernachlässigung des quadratischen Terms ist demnach bestenfalls für $k < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ gerechtfertigt. Die Meßwerte zeigen jedoch auch bei $k > 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ keine Abweichung von einer linearen Dispersionsbeziehung.

Indessen scheint unsere Interpretation der Anregungen als Interband- und Intrabandübergänge sehr plausibel, wenn man die Meßwerte linear extrapoliert. Die höherenergetischen Werte für $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ (Figur C5) und die Werte für $\underline{k} \parallel \langle 111 \rangle$ (Figur C7) lassen sich durch Geraden approximieren, die den Koordinatenursprung schneiden. Die niederenergetischen Werte für $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ (Figur C5) liegen auf einer Geraden durch $(k = 0 \text{ \AA}^{-1}, E \approx 1,5 \text{ eV})$. Das ist auch zu erwarten, denn Intrabandübergänge haben keine Bandlücke bei $\underline{k} = 0$ und die Interbandübergänge in Aluminium sollten wegen der Bandaufspaltung um $2 U_{200}$ erst oberhalb von $1,5 \text{ eV}$ einsetzen.

Vergleicht man die Steigungen der experimentell ermittelten Dispersionsgeraden für Intrabandübergänge in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung mit dem theoretischen Wert für freie Elektronen, so errechnet man eine Größe, die vielleicht als lokale effektive Masse interpretierbar wäre

$$m_{\text{eff}\langle 111 \rangle} \approx 1,58 m_e \quad \text{und} \quad m_{\text{eff}\langle 100 \rangle} \approx 1,17 m_e$$

Diese Werte stehen zumindest nicht im Widerspruch zu Berechnungen der über den Fermikörper gemittelten effektiven Masse.

D.Brust [CD40] hat für Aluminium eine optische Masse m^+ von $1,45 m_e$ berechnet, N.W.Ashcroft und K.Sturm [CD41] kommen auf $m^+ = 1,55 m_e$. Die optische Masse ist die Mittelung der effektiven Massen der Elektronen auf der Fermioberfläche (FO) [CD41, Seite 1907, Gleichung 33]:

$$\frac{1}{m^+} = \frac{n}{12\pi^3 n} \cdot \int_{FO} dS \cdot v_k \quad (\text{Definition für kubische Kristalle})$$

Da unser Modell sehr einfach ist, kann diese Gegenüberstellung nur einen abschätzenden Vergleich liefern. Für eine zuverlässigere Aussage müßte ein realistischeres Modell zugrunde gelegt werden. Insbesondere wäre die "Wechselwirkung" zwischen Interband- und Intrabandübergang zu beachten (z.B. Oszillatorstärkentransfer zwischen beiden Anregungsformen mit wachsendem k) [CD45, Seite 179].

Von J.P.Walter und M.L.Cohen [CD43] gibt es Rechnungen zu einem Festkörperelektronen-Modell, das Bandstruktureffekte berücksichtigt. Mit Hilfe der Pseudopotentialmethode bestimmen diese beiden Autoren Energieeigenwerte und Wellenfunktionen für Silizium. Obwohl die Computerrechnung nicht mit der erreichbaren Genauigkeit ausgeführt wird, sind die Ergebnisse realistischer als die Annahme einer NFE-Bandstruktur mit ebenen Wellen als Wellenfunktionen. Mit diesen Daten werden dann k -abhängige Matrixelemente und zuletzt die Energie- und Wellenvektor-abhängige Energieverlustfunktion $\text{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k)}$ für $k \parallel \langle 100 \rangle$ berechnet [CD44] [CD45]. Auch hier taucht der Intrabandpeak im Energieverlustspektrum auf. Qualitativ gibt es eine Übereinstimmung sowohl mit der Lindhard DK im Bereich von Wellenvektoren vergleichbar mit halben reziproken Gittervektoren und auch mit unseren experimentellen Resultaten am Aluminium. Louie, Chelikowsky und Cohen [CD46] weisen darauf hin, daß exaktere Rechnungen mit Korrekturen für lokale Felder möglich sein müßten.

Die Diskussion unserer Meßergebnisse kann keinesfalls als abgeschlossen gelten. Das zeigt auch die bemerkenswerte

Analogie der in den Spektren auftretenden Strukturen mit den von Foo und Hopfield postulierten Moden an den Brillouinzonen-Grenzflächen (zone-boundary collective modes) [CD47]. Diese Moden sind nichtvertikale Interband-übergänge in Alkalimetallen zu aufgespaltenen Endzuständen an der Brillouinzonengrenze. Sie entstehen, weil die Intra-bandübergänge auf der NFE-Parabel durch die Bandlücke an der Zonengrenzfläche gestört werden.

Zum Schluß dieses Kapitels soll die anfängliche Fragestellung behandelt werden. Das experimentelle Ergebnis:

- 1) Inter- und Intrabandübergänge für $k \leq 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ und
- 2) verschobene Plasmonendispersion für Wellenzahlen kleiner als etwa $0,75 \text{ \AA}^{-1}$,

weist auf einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Effekten hin. Der Einfluß der Bandaufspaltung durch die Pseudopotentiale U_{111} und U_{200} [CD48] und der relative Unterschied zwischen Interband- und Intrabandübergängen werden geringer sobald der Energieübertrag an ein Elektron den Energiebetrag $2 U_{200} = 1,5 \text{ eV}$ merklich überschreitet. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß die im Lindhard'schen Modell vorausgesetzten NFE-Eigenschaften mit zunehmendem k allmählich wieder dominieren. Das aber ist tatsächlich der Fall, wie aus dem Vergleich des theoretischen Dispersionskoeffizienten

$$\alpha_{\text{RPA}} = 0,393$$

mit dem experimentellen Dispersionskoeffizienten für $k > 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ [CD21]

$$\alpha_{\text{EX}} = 0,401 \pm 0,007$$

hervorgeht (siehe Figur C1).

D. ANISOTROPIE DER PLASMON-DISPERSION IN ALUMINIUM: EIN EFFEKT DER ELEKTRONENKORRELATION?

Die Random Phase Approximation für den Zustand des Elektronensystems in Festkörpern beruht auf der Annahme, daß die Elektronen sich unkorreliert zueinander im effektiven mikroskopischen Feld bewegen [CD2]. Tatsächlich gibt es aber in Elektronenplasmen von metallischer Dichte Elektronenkorrelationen infolge von Austausch- und Coulombwechselwirkung [CD12][CD11][CD53]. Die beobachtete Anisotropie der Plasmon-dispersion in Al kann durch "local field corrections", also die wahre elektronische Struktur von Al, oder durch anisotrope Austausch- und Korrelationseffekte verursacht worden sein.

Diverse Experimente mit unelastischer Röntgen- und Elektronenstreuung haben in jüngster Zeit den Nachweis für Korrelationen im Elektronenplasma⁺ von Festkörpern erbracht [CD49][CD50][CD20][CD51][CD52][CD18]. Es ist zur Zeit vermutlich eine der interessantesten Fragen der Festkörperphysik, ob und wie man die RPA durch Korrekturen für Vielteilcheneffekte [CD12] verbessern kann. Dabei ist zu klären, wie stark sich das periodische Gitterpotential im Verhältnis zu den Austausch- und Coulombeffekten auswirkt.

Geeignete Methoden zur Untersuchung lokaler Felder ist die Spektroskopie mittels unelastischer Röntgenstrahlung oder Elektronen-Energieverlust-Messungen im $\underline{k}$ -Raum (=Fourier-transformierte des Ortsraumes) [CD2]. Beide Verfahren ermitteln den dynamischen Strukturfaktor $S(\underline{k}, \omega)$ [CD45] als Funktion des Impulsübertrages $\hbar \underline{k}$ und des Energietransfers $\hbar \omega$ ($\equiv$ Energieverlust).

Derartige Strukturfaktor-Messungen liegen bereits vor für Li, Be, Al, Si und Graphit ($S(\underline{k}, \omega)$ in Graphit für $\underline{k} \parallel$ A-Achse) [CD49][CD50][CD20][CD51][CD52][CD18]. Trotz der sehr

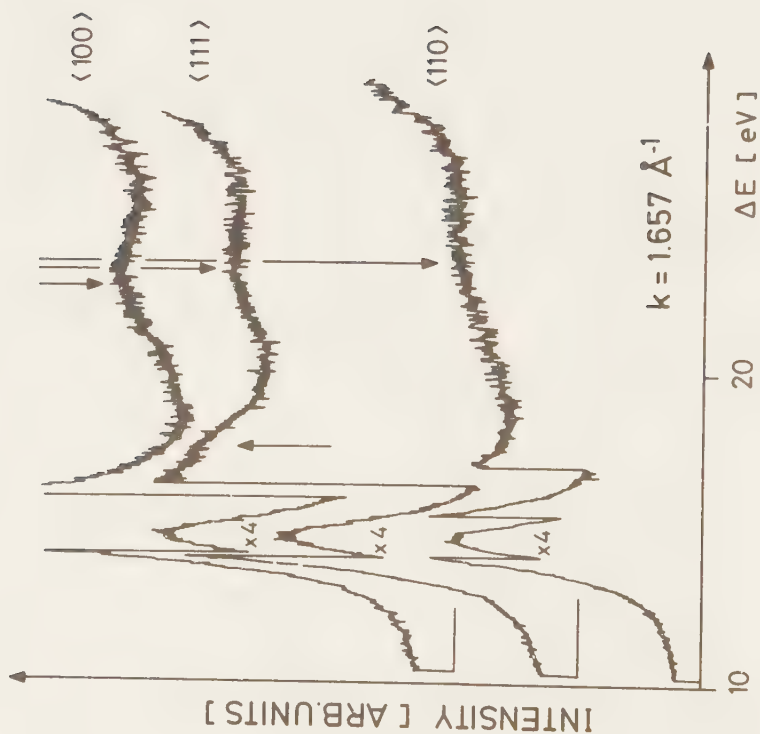
⁺ solid state plasma (SSP): siehe [CD2]

unterschiedlichen Bandstruktur dieser Festkörpersysteme zeigt sich eine allgemeine Übereinstimmung in den beobachteten Abweichungen der Plasmoneigenschaften von der RPA. Am auffälligsten ist der Effekt verschwindender und in einigen Fällen sogar negativer Dispersion dieser kollektiven, longitudinalen elektronischen Moden im Bereich $0,75 < k/k_F < 2$ [CD51] [CD52] [CD18]. Eine mit Sicherheit nicht zufällige Ähnlichkeit der Energieverlustspektren von Li, Al, Be und Graphit (A-Achse) wird sichtbar, wenn man sie in generalisierten Einheiten des entarteten Elektronengases aufträgt ($\hbar\omega/E_F$ gegen k/k_F , mit k_F , bzw. E_F =Fermiwellenzahl, bzw. Fermienergie) [CD51] [CD52]. Der Schluß liegt nahe, daß die Abweichungen von der RPA im Bereich $0,75 < k/k_F < 2$ eine Eigenschaft des Festkörper-Elektronenplasmas sind, also hauptsächlich auf Austausch- und Coulomb-Korrelationseffekten beruhen.

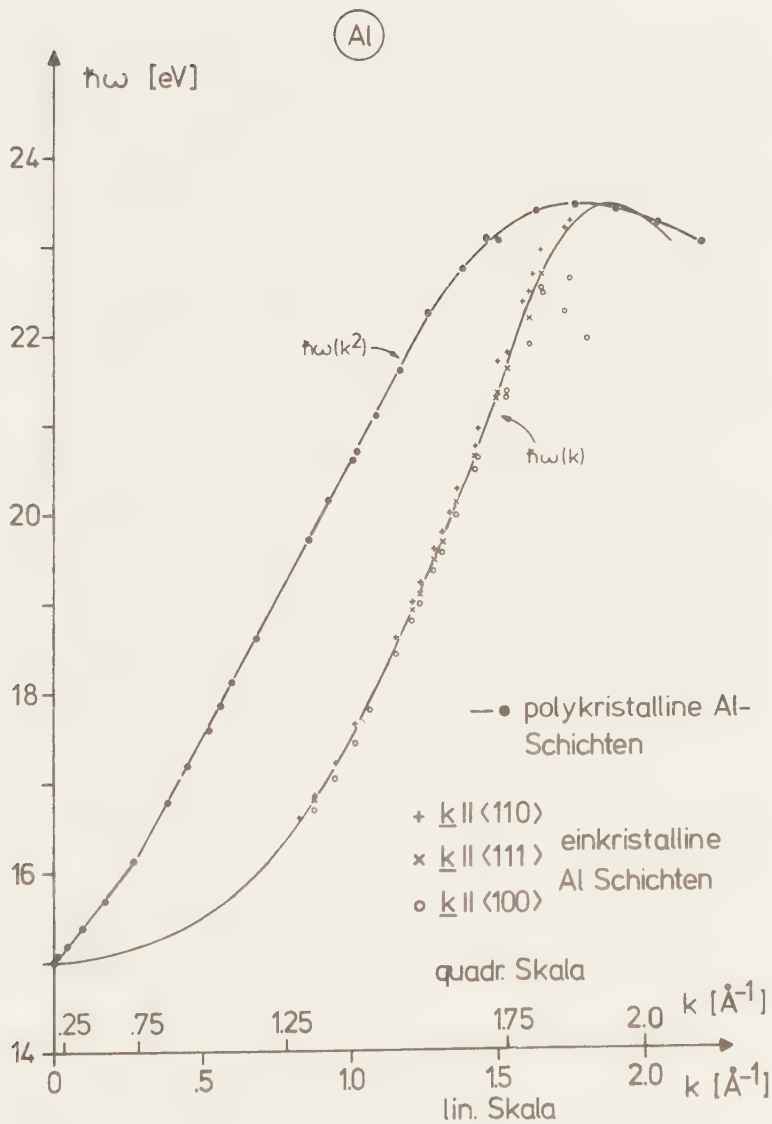
Ein vollständiges Bild erhält man jedoch erst, wenn man auch den Einfluß des periodischen Gitterpotentials auf die elektronische Nahordnung kennt. Die Anisotropie eines Gitters bewirkt eine Anisotropie der Elektronenkorrelation und folglich des dynamischen Strukturformfaktors $S(\underline{k}, \omega)$. Tatsächlich sind derartige Anisotropien der Plasmonresonanz bei einkristallinem Be [CD50], einem Metall mit niedriger Ordnungszahl und hexagonaler Gitterstruktur, bei dem eindimensionalen organischen Metall TTF-TCNQ [CD54] und bei dem besonders interessanten Schichtstruktur-Kristall Graphit [CD55] gemessen worden. Innerhalb einer Schichtebene von Graphit, in der die A-Achse liegt, haben die Kohlenstoffatome einen Abstand von $1,42 \text{ \AA}$, eine hexagonale Anordnung und metallische Bindung [CD56]. Die Eigenschaften des Elektronenplasmas, die in den Schichtebenen durch eine starke Coulomb-Wechselwirkung bestimmt werden, befinden sich für longitudinale Anregungen mit $\underline{k}$ parallel zur A-Achse (siehe oben) in Übereinstimmung mit metallischen Elektronenplasmen.

In Richtung der C-Achse, senkrecht zu den Schichtebenen, gibt es einen Abstand von $3,4 \text{ \AA}$ ($3,7 \text{ \AA}$ [CD55]) zwischen den Ebenen, die hauptsächlich durch van der Waals-Kräfte gebunden sind [CD56]. Da die Elektronen der aufeinanderfolgenden Schichten in erster Näherung keine Coulomb-Wechselwirkung miteinander haben, können in Richtung der C-Achse ($\underline{k} \parallel \underline{C}$) für $k > 0,7 k_F$ nur Einelektronen-Übergänge angeregt werden. Für kleinere k müssen Bandstruktur-Effekte berücksichtigt werden. Mit diesem Ansatz kann jedenfalls die beobachtete Anisotropie der Plasmondispersion im Graphit qualitativ erklärt werden [CD55]. Gewiß scheint zu sein, daß für $\underline{k} \parallel \underline{A}$ Austausch- und Coulomb-Korrelationseffekte und für $\underline{k} \parallel \underline{C}$ Einteilchen-Anregungen in einer NFE-Bandstruktur eine dominierende Rolle spielen.

Die Frage ist, wie die Verhältnisse bei einer Standardsubstanz für das Modell des homogenen freien Elektronengases sind. Bereits in einer früheren Arbeit an polykristallinem Aluminium hatten wir die oben erwähnten Abweichungen von der RPA als Indiz für Austausch- und Coulombkorrelationen festgestellt [CD18]. Hier berichten wir von entsprechenden Messungen an einkristallinem Aluminium. Wir finden erstmalig eine Anisotropie der Plasmondispersion entlang der Symmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ bei einem kubischen Kristall. Figur D1 zeigt Ausschnitte aus Originalspektren für $k = 1,657 \text{ \AA}^{-1}$. Die Form und energetische Lage des Plasmonresonanzpeaks bei etwa 23 eV für die drei Symmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ ist deutlich anisotrop. Die Schulter bei 17,6 eV im $\langle 111 \rangle$ -Spektrum ist zurückzuführen auf die Kombination von elastischer Bragg-Streuung um den reziproken Gittervektor $\underline{G}_{\langle 111 \rangle} \equiv \underline{k}_{\langle 111 \rangle} = 2,70 \text{ \AA}^{-1}$ und unelastischer Streuung mit $k = 1,05 \text{ \AA}^{-1}$ in negative $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Das ist in guter Übereinstimmung mit der Dispersion eines einfach gestreuten Plasmons bei $1,05 \text{ \AA}^{-1}$ [CD18] (Figur D2): $\hbar\omega(1,05 \text{ \AA}^{-1}) = 17,5 \text{ eV}$.



Figur D1. Originalspektren für $k = 1,66$ im Energiebereich der Plasmonstruktur bei etwa 23 eV. Der starke Peak bei 15 eV entsteht durch diffus elastische und unelastische Streuung (siehe Text). Der Pfeil bei 17,5 eV kennzeichnet im $\langle 111 \rangle$ -Spektrum einen Beitrag von Elektronen, die aus dem $\langle 111 \rangle$ -Reflex rückgestreut wurden.



Figur D2. Dispersion der Plasmonresonanz in Aluminium.

Quadratische Skala ($\hbar\omega(k^2)$), lineare Skala ($\hbar\omega(k)$).

Wie gering die Anisotropie für die drei Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ allerdings ist, zeigt Figur D2. Darin sind die Dispersionsrelationen für die Plasmonresonanz in polykristallinem Aluminium mit linearer ($\hbar\omega(k)$) und quadratischer ($\hbar\omega(k^2)$) Abszissenskala eingezeichnet [CD18] und dazu die Meßwerte für die drei kristallinen Richtungen.

Bekanntlich trifft auf Aluminium das NFE-Modell recht gut zu. Es sind daher keine großen Anisotropieeffekte zu erwarten. Um zu zeigen, daß die festgestellte geringe Anisotropie als gesichertes Ergebnis angesehen werden muß, ergänzen wir die Ausführungen von Kapitel B an dieser Stelle durch weitere Angaben zum experimentellen Verfahren.

Wir haben zwei einkristalline Aluminiumschichten von 700 Å und 1000 Å Dicke sehr gründlich untersucht. Weitere Messungen wurden an drei weiteren Schichten vorgenommen. Sämtliche Messungen ergaben die gleiche Tendenz: im Bereich $0,8 \text{ Å}^{-1} < |k| < 1,5 \text{ Å}^{-1}$ gibt es für $k_{100} = k_{110}$ mit $k_{100} \parallel \langle 100 \rangle$ und $k_{110} \parallel \langle 110 \rangle$ eine kleine aber deutliche Differenz der energetischen Lage der Plasmonpeaks für die beiden kristallinen Richtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$. Stets liegt die Peakposition des Plasmons in $\langle 100 \rangle$ -Spektren bei etwas niedrigeren Energien als in $\langle 110 \rangle$ -Spektren. Die Mittelwerte für die Peakpositionen des Plasmons mit Wellenvektor $k \parallel \langle 111 \rangle$ befinden sich jeweils zwischen den entsprechenden Werten für die beiden anderen Richtungen.

Um apparative Effekte auszuschließen, haben wir bei der 1000 Å dicken Schicht bei jeweils unveränderter Streuwinkелеinstellung nacheinander Spektren für die drei kristallinen Richtungen aufgenommen. Unterschiedliche Streuwinkелеinstellungen, d.h. voneinander abweichende Eichungen der Impulsüberträge für die drei Richtungen können demnach für die beobachtete Anisotropie nicht verantwortlich sein. Das wird dadurch bestätigt, daß Kontrollmessungen an einer polykristallinen Aluminiumschicht keine anisotropen Effekte erkennen ließen.

Obwohl im Bereich $k > 1,5 \text{ Å}^{-1}$ die Bestimmung der Peakposition der Plasmonresonanz ziemlich unsicher wird (vergleiche Diskussion in [CD18]), sind dennoch Anisotropien für die drei kristallinen Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ zumindest qualitativ feststellbar. Die plasmonartige Resonanz im Bereich der Einelektronenanregungen ($k > k_{\text{cut-off}} \approx 1,3 \text{ Å}^{-1}$) ist für $k \parallel \langle 111 \rangle$ bereits

bei $k \approx 1,73 \text{ \AA}^{-1}$ verschwunden, für $k \parallel \langle 100 \rangle$ jedoch noch bei $k \approx 1,81 \text{ \AA}^{-1}$ vorhanden. (Die Nachweisgrenze auf der k -Skala für die Plasmonresonanz liegt bei diesen Messungen an einkristallinem Aluminium niedriger als bei Messungen an polykristallinem Aluminium [CD18]. Das liegt an dem Präparationsverfahren für einkristallines Aluminium, welches eine Schichtdickenoptimierung nicht zuläßt [CD 57].) Auch diese Anisotropie spricht dagegen, daß unsere Ergebnisse lediglich auf eine Verschiebung der k -Skalen für die drei kristallinen Richtungen $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ zurückzuführen sein könnte.

Im Bereich $|k| < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ bleibt die energetische Lage des Plasmon-Verlustes unterhalb von 21 eV. Eine Beeinflussung unserer Ergebnisse in diesem Bereich durch den schwachen Plasmonverlust in den 40 Å dicken Al_2O_3 -Deckschichten ist äußerst unwahrscheinlich.

Die Form der Plasmonlinie in den Energieverlustspektren ist bis zu k -Werten von $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ nahezu symmetrisch. Daher besteht keine Schwierigkeit darin, die Peakpositionen für $k < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ zu bestimmen.

In Figur D3 sind sämtliche Energiewerte der Plasmonpeaks von einer Serie von Messungen an einer Aluminiumschicht für $k \parallel \langle 100 \rangle$ und $k \parallel \langle 110 \rangle$ eingetragen, bezogen auf die gemittelte Plasmondispersionskurve von Referenz [CD18]. Die Anisotropie der Plasmondispersion für die beiden Kristallrichtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ muß als gesichertes Ergebnis unserer Energieverlustmessungen angesehen werden.

Berechnet man die Dispersionskoeffizienten $\alpha(\underline{k})$ gemäß der Gleichung

$$\omega(\underline{k}) = \omega_p + \alpha(\underline{k}) \frac{\hbar^2}{m} k^2 \quad \text{mit} \quad \hat{k} = \underline{k} / k ,$$

aus den gemessenen Dispersionsrelationen im Bereich

$0,75 \text{ \AA}^{-1} < |k| < 1,4 \text{ \AA}^{-1}$, so erhält man mit $\hbar\omega_p = 14,5 \pm 0,15 \text{ eV}$

$$\alpha_{\langle 100 \rangle} = 0,388 \pm 0,09$$

$$\alpha_{\langle 110 \rangle} = 0,407 \pm 0,09$$

$$\alpha_{\langle 111 \rangle} = 0,397 \pm 0,09$$

(Anpassung mit kleinster mittlerer quadratischer Abweichung).

Eine Mittelung dieser Werte unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es in einem kubischen Kristall 12 $\langle 110 \rangle$ -, 8 $\langle 111 \rangle$ - und 6 $\langle 100 \rangle$ -Richtungen gibt, führt auf

$$\bar{\alpha} = 0,400 \pm 0,009$$

An polykristallinem Aluminium haben wir einen Dispersionskoeffizienten

$$\alpha_{\text{EXP}} = 0,401 \pm 0,007$$

gemessen (siehe Kapitel C und [CD21]).

Die gemittelten experimentellen Werte der energetischen Peakpositionen für Spektren mit $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$, sowie $\underline{k} \parallel \langle 110 \rangle$ und $0,75 < |\underline{k}| < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$, inklusive der Daten von Figur D3, und für polykristalline Aluminiumschichten [DC 18] sind in Figur D4 abgebildet. Die Fehler der Messungen an Einkristallen sind aus Figur D3 zu entnehmen.

Eine mögliche Deutung unserer Meßergebnisse ergibt sich aus einer Berechnung von Hanke und Otto [CD58], die auf der Annahme von Elektronenkorrelationen beruht. Zitat:

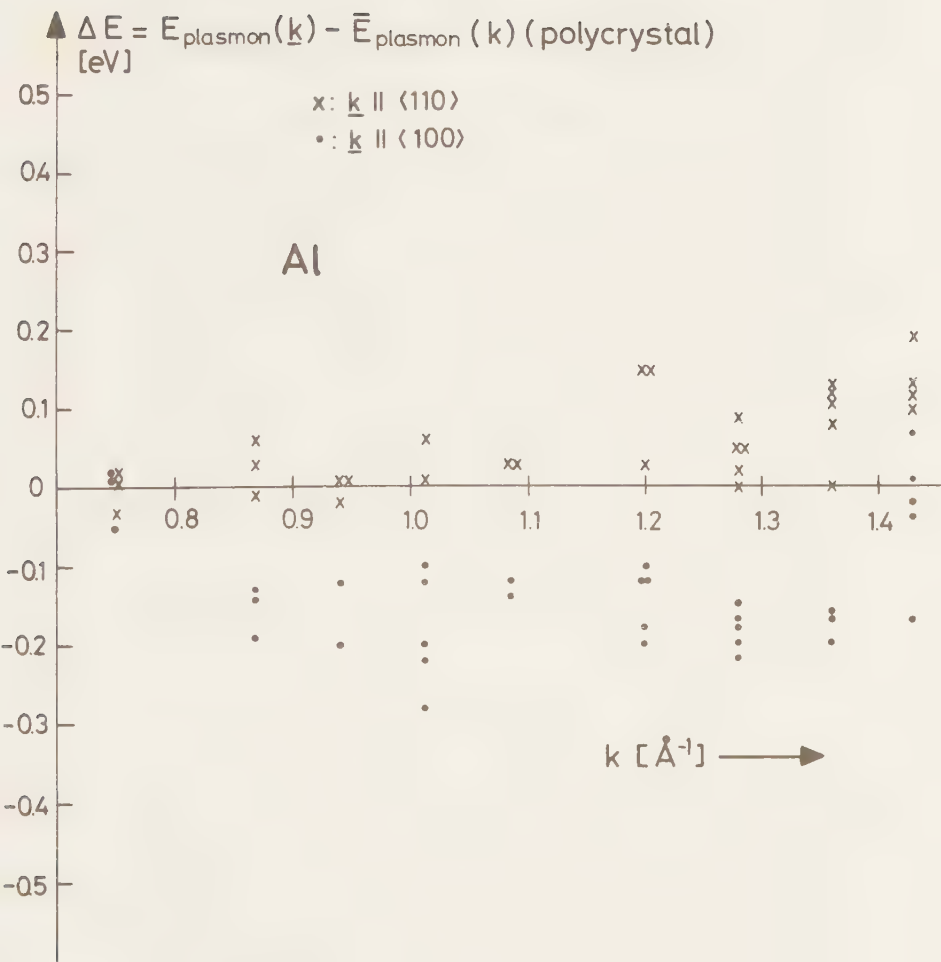
"Die Ergebnisse einer Berechnung der Plasmon-Dispersion in Aluminium zeigt Figur D4. Kurve 1 gibt die Dispersion im Freien Elektronengas wieder, abgeleitet aus der Lindhard Formel für die RPA-dielektrische Funktion $\epsilon(\underline{k}, \omega)$ [CD45]. Berücksichtigt man Bandstruktureffekte im Rahmen einer Näherung mit schwachem Pseudopotential (weak-pseudopotential approximation) [CD15][CD59] (Kurve 2 in Figur D4), so verschiebt sich die Dispersionskurve relativ zur Kurve für das Freie Elektronengas (Kurve 1) nach oben.

Für das Folgende muß beachtet werden, daß Bandstruktureffekte in der RPA-dielektrischen Funktion nur eine isotrope Plasmondispersion in einem fcc-Kristall wie Al ergeben⁺ [CD15][CD59], selbst wenn im Pseudopotential erst Glieder dritter Ordnung vernachlässigt werden. Wir haben deshalb Bandstruktureffekte im Elektronen-Austausch berücksichtigt, indem wir die Theorie von Vashishta und Singwi (V-S) [CD11] für ein homogenes Elektronengas entsprechend erweitert haben. In der Theorie für ein homogenes Elektronengas können Austausch und Korrelation dadurch in Rechnung gestellt werden, daß man die Coulomb-Wechselwirkung $v(\underline{k})$ in der RPA-dielektrischen Funktion $\epsilon(\underline{k}, \omega)$ durch

$$v(\underline{k}) \left[1 - G(\underline{k}, \omega) \right] \quad (1)$$

ersetzt.

⁺ Diese Aussage ist nicht zweifelsfrei geklärt [CD65].



Figur D3. Differenz der Plasmon-Peakpositionen für $\underline{k} \parallel \langle 110 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ vom entsprechenden Mittelwert für polykristallines Aluminium. Jeder Punkt repräsentiert ein Elektronen-Energieverlust-Spektrum.

Die grundlegende Idee in der V-S und ähnlichen Berechnungen der Elektron-Elektron Wechselwirkungen besteht darin, die dielektrische Funktion $\epsilon(\underline{k}, \omega)$ zu einem Funktional des statischen Strukturfaktors $S(\underline{k})$ über den Ansatz

$$\epsilon(\underline{k}) = -f(n) \int \frac{\underline{k} \underline{k}'}{k'^2} [S(\underline{k} - \underline{k}') - 1] d^3k \quad (2)$$

zu machen. $f(n)$ ist eine Funktion der numerischen Dichte n .

Andererseits ist $S(\underline{k})$ mit der dielektrischen Funktion durch eine exakte Relation verknüpft [CD12]. Damit stellt Gleichung (2) eine Selbstkonsistenz-Bedingung an $S(\underline{k})$ und $\epsilon(\underline{k}, \omega)$. Im Gegensatz zu anderen Näherungen führt dieses selbstkonsistente Schema auf positive Werte für die Paar-Korrelationsfunktion im gesamten Bereich metallischer Dichten. Es beruht jedoch auf einer statischen Näherung ($\omega = 0$) in Gleichung (2) und vernachlässigt als homogenes-Elektronengas-Theorie Bandstruktureffekte. Somit führen V-S Austausch und Korrelation zu einer isotropen Abflachung der Plasmodispersion (siehe unten).

Wir haben das V-S Schema in der folgenden Weise erweitert, um Bandstruktureffekte einzubeziehen. Man geht aus von dem allgemeinen Ausdruck für den statischen Strukturfaktor [CD45]

$$S(\underline{k}) = \frac{1}{n} \langle \Phi_0 | \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} | \Phi_0 \rangle \quad (3)$$

wo i und j die Valenzelektronen indizieren und mit $|\Phi_0\rangle$ der Vielteilchen-Grundzustand bezeichnet werden soll.

Indem wir $|\Phi_0\rangle$ als Slater-Determinante von Bloch-Funktionen angesetzt, d.h. indem wir die Hartree-Fock Näherung (H-F) verwendet haben, und indem wir die Bloch-Funktionen im Grenzfall schwachen Pseudopotentials angenähert haben, konnten wir den Anteil $\Delta S(\underline{k})$ von Bandstruktureffekten auf den statischen Strukturfaktor berechnen. Dieser Anteil kommt aus den Beiträgen zu $S(\underline{k})$, welche zu den höheren Ordnungen des Pseudopotentials proportional sind. Eine wichtige Erkenntnis ist, daß $\Delta S(\underline{k})$ bereits in der zweiten Ordnung des Pseudopotentials anisotrop wird. Wenn wir

$\Delta S(\underline{k})$ zu dem isotropen selbstkonsistenten V-S Strukturfaktor in Gleichung (2) addieren, so können wir mit Gleichung (1) für die modifizierte Coulomb-Wechselwirkung den Einfluß des anisotropen H-F Austauschs auf die dielektrische Funktion (wieder mit der zweiten Ordnung im Potential!) und damit auf die Plasmondispersion berechnen. Unser H-F Wert für $\Delta S(\underline{k})$ kann als erster Schritt verwendet werden bei der Entwicklung einer selbstkonsistenten Berechnungsweise bei anisotropen Korrelationseffekten im Rahmen des oben beschriebenen V-S Schemas.

Die Kurven 3 und 4 in Figur D4 zeigen den Einfluß der V-S Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und des anisotropen H-F Austauschs auf die Plasmondispersion. Die Abflachung geht im wesentlichen auf das isotrope V-S Resultat für $G(\underline{k})$ in Gleichung (2) zurück. Die absolute Diskrepanz zwischen den experimentellen und theoretischen Dispersionskurven kann der Unzulänglichkeit der statischen Näherung in der isotropen V-S Methode (Gleichung (2)) zugeschrieben werden, worauf bereits von V-S hingewiesen wurde [CD11].

Wir halten es daher nur für sinnvoll, den geringen Einfluß der Anisotropie zu berechnen und den theoretischen Trend mit dem beobachteten zu vergleichen. Es gibt eine Übereinstimmung zwischen der experimentellen Anisotropie (Kurven 3 und 4 in Figur D4). (Die Kurven für die $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Richtungen fallen auf den Skalen von Figur D4 praktisch zusammen). Aus diesem Grund scheint eher eine Verbesserung der Theorie für das Modell des homogenen Elektronengases nötig zu sein, als eine für die extra Anisotropie. Der Einfluß der nichtdiagonalen Elemente des dielektrischen Tensors auf die Anisotropie der Plasmondispersion ist vernachlässigbar. Vorgehend nach Referenz [CD53] fanden wir, daß die RPA-Plasmafrequenz von den nichtdiagonalen Elementen nur um 5 % der Differenz zwischen Kurve 1 und 2 in Figur D4, d.h. nur um 5 % der RPA Bandstruktureffekte, erniedrigt wird.

Wir ziehen den Schluß, daß sogar in einfachen Metallen mit relativ hohen elektronischen Dichten wie Al anisotrope kurzreichweitige räumliche Korrelationen bei der Messung

Figur 14. Plasmon-Dispersion in einkristallinem Aluminium

Die experimentellen Meßwerte werden der Übersichtlichkeit halber durch durchgezogene Linien repräsentiert. Die theoretischen Kurven sind gestrichelt.

- 1: RPA für freie Elektronen
- 2: RPA mit Bandstruktur-Effekten
- 3: Austausch-Korrelationen für $\underline{k} \parallel \langle 110 \rangle$
- 4: Austausch-Korrelationen für $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$

A: polykristalline Schicht
 B: epitaktische Schicht, $\underline{k} \parallel \langle 110 \rangle$
 C: epitaktische Schicht, $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$



des dynamischen Strukturfaktors beobachtet werden können. Wir haben ein theoretisches Modell angegeben, das qualitativ die beobachtete Anisotropie erklärt und bei vielen anderen Substanzen anwendbar sein sollte." Ende des Zitats CD58 .

Externe Ladungen induzieren Störfelder in einem Festkörper. Das Gesamtpotential φ hängt mit dem externen Potential φ_{ext} über die inverse Dielektrizitätskonstante $1/\epsilon$ zusammen [CD45]:

$$\varphi(\omega) = 1/\epsilon(\omega) \cdot \varphi_{\text{ext}}(\omega)$$

An den Nullstellen von $\epsilon(\omega)$ reicht ein beliebig kleines äußeres Feld aus, um große innere Felder in dem entsprechenden Festkörper anzuregen. Derartige Anregungen sind demnach Eigenzustände des Festkörpers. Der Sachverhalt wird mit der Vorstellung anschaulich verständlich, daß die von externen Ladungen induzierten Störfelder durch kollektive longitudinale Oszillationen im Elektronengas eines Festkörpers abgeschirmt werden. Solche Oszillationen, Plasmonen, können durch externe Ladungen angeregt werden, sind aber als Eigenzustände der Festkörperelektronen auch ohne externe Ladungsdichte möglich [CD60]. Infolgedessen sind die Energieeigenwerte der Plasmonen mit den Nullstellen der Säkular determinante des dielektrischen Tensors $\epsilon_{G_i G_j}(\underline{k}, \omega)$ identisch. Die Indizes G_i und G_j bezeichnen reziproke Gittervektoren.

Adler und Wider [CD14] haben den dielektrischen Tensor im Rahmen einer RPA mit Bandstruktur berechnet. Für ein schwaches kristallines Potential werden die nichtdiagonalen Elemente von $\epsilon_{G_i G_j}(\underline{k}, \omega)$ vernachlässigbar klein, so daß gilt:

$$\det \epsilon_{G_i G_j}(\underline{k}, \omega) \approx \epsilon_{00}(\underline{k}, \omega) \cdot \epsilon_{G_1 G_1}(\underline{k}, \omega) \cdot \epsilon_{G_2 G_2}(\underline{k}, \omega) \cdot \dots \quad (D1)$$

"Die Diagonalelemente $\epsilon_{G_i G_i}(\underline{k}, \omega)$ entsprechen in diesem Fall den dielektrischen Funktionen $\epsilon(\underline{k} + \underline{G}_i, \omega)$ des wechselwirkenden Elektronengases" [CD60]. $\epsilon_{00}(\underline{k}, \omega)$ entspricht der von Ehrenreich und Cohen angegebenen Dielektrizitätskonstanten mit Bandstruktur [CD44] (die jedoch nicht auf die erste Brillouinzone beschränkt ist), mit der Walter und Cohen

die Energieverlustfunktion für Silizium berechnet haben [CD43]. Der entscheidende Punkt ist, daß Gleichung (D1) nicht nur für $\epsilon_{00}(\underline{k}, \omega) = 0$ verschwindet, sondern auch für die Nullstellen von $\epsilon_{\underline{G}_i \underline{G}_i}(\underline{k}, \omega) \approx \epsilon(\underline{k} + \underline{G}_i, \omega)$.

Es besteht also die Möglichkeit, daß Plasmonen in Festkörpern Reflektionen am periodischen Gitterpotential erleiden und dabei, analog zu den Energiebändern der Einelektronenzustände, Plasmonenbänder bilden. An den Brillouinzone und im Zentrum der Brillouinzone könnten Plasmon-Bandlücken auftreten, die von der Größe des Kristall-(Pseudo-)Potentials abhängen [CD60] [CD15], wobei jedoch jeweils der plasmon-cut-off beachtet werden muß.

Ausgehend von der Bewegungsgleichung für Ladungsdichtefluktuationen des Elektronengases in einem periodischen Gitter kommen March und Tosi zu analogen Schlüssen [CD61].

Experimentell scheint die Existenz von Plasmon-Bändern und -Bandlücken leicht zu überprüfen zu sein. Aber bisher haben weder Experimente mit unelastischer Röntgenstreuung [CD49] [CD62] [CD52] noch Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie [CD17] [CD18] [CD19] eine Bragg-Aufspaltung eines Plasmonbandes an der Brillouinzonengrenze nachweisen können. Und das, obwohl die Plasmondispersion bis zu wesentlich höheren Werten von k verfolgt werden konnte. Ehe man jedoch auf Grund dieser Experimente die Existenz von Plasmonbändern bezweifelt, sollte man berücksichtigen, daß unelastische Röntgenstreuung eine für diese Fragestellung zu geringe Energieauflösung besitzt [CD62] und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie bisher nur an polykristallinen Substanzen angewendet wurde.

Unser Experiment an einkristallinem Aluminium ergab jedoch ebenfalls keinen Anhaltspunkt für die Existenz von Plasmonbandlücken an den Brillouinzonengrenzen.

In $\langle 100 \rangle$ -Richtung ist die Brillouinzonengrenze von Al bei $\underline{k}_{100} \approx 1,55 \text{ \AA}^{-1}$, in $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei $\underline{k}_{110} \approx 1,65 \text{ \AA}^{-1}$ und in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei $\underline{k}_{111} \approx 1,35 \text{ \AA}^{-1}$. Die größte Aufspaltung in der Größenordnung von etwa 1 eV ist theoretisch in $\langle 100 \rangle$ -Richtung zu erwarten [CD63]. Wir haben - außer

einem Anwachsen der mittleren Schwankung der Energiewerte der Plasmonpeaks an den Brillouinzonengrenzen - keinen Hinweis gefunden, der auf eine derartige Aufspaltung hin-
deutet.

Dieses Ergebnis wird durch eine noch unveröffentlichte, theoretische Arbeit von Girlanda, Parrinello und Tosatti bestätigt [CD64]. Ihre Lösung der Bewegungsgleichung für Ladungsdichtefluktuationen von March und Tosi [CD61] führt auf k o m p l e x e Plasmon-Bandlücken an der Brillouin-
zonengrenze.

Die Plasmondispersion überschreitet die Grenze zum Einelektronenband in Aluminium bei $k_c \approx 1,3 \text{ \AA}^{-1}$ [CD36]. Wegen der hohen Zerfallswahrscheinlichkeit in diesem Bereich besitzt der Plasmon hier nur noch eine mittlere freie Weglänge in der Größenordnung weniger Gitterkonstanten. Der Einfluß des periodischen Gitterpotentials ist dementsprechend gering. Mit dieser anschaulichen Deutung wird verständlich, warum eine Plasmon-Bandaufspaltung noch nicht beobachtet werden konnte.

- CD1 W.HEISENBERG, PHYSIKALISCHE BLÄTTER 31, HEFT 5, 193 (1975)
- CD2 P.M.PLATZMAN, P.A.WOLFF, WAVES AND INTERACTIONS IN SOLID STATE PLASMAS, SOLID STATE PHYSICS, SUPPLEMENT 13, ACADEMIC PRESS, NEW YORK (1973)
- CD3a D.BOHM, P.PINES, PHYS.REV.92, 609 (1953)
- CD3b M.GELL-MANN, K.A.BRUECKNER, PHYS.REV.106, 364 (1957)
- CD3c H.EHRENREICH, M.H.COHEN, PHYS.REV.115, 786 (1959)
- CD4 J.HUBBARD, PROC.ROY.SOC.SER.A 243, 336 (1957)
- CD5 J.LINDHARD, KGL.DANSKE VIDENSKAB SELSKAB, MAT.-FYS.MEDD. 28, 8 (1954)
- CD6 O.MADELUNG, FESTKÖRPER THEORIE I, HEIDELBERGER TASCHENBUCH 104, SPRINGER, HEIDELBERG (1972)
- CD7 CH.KITTEL, INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, 4th EDITION, JOHN WILEY, NEW YORK (1971)
- CD8 N.D.MERMIN, PHYS.REV.B1, 2362 (1970)
- CD9 K.S.SINGWI, M.P.TOSI, R.H.LAND, A.SJÖLANDER, PHYS. REV.176, 589 (1968)
- CD10 K.S.SINGWI, A.SJÖLANDER, M.P.TOSI, R.H.LAND, PHYS. REV.B1, 1044 (1970)
- CD11 P.VASHISHTA, K.S.SINGWI, PHYS.REV.B6, 875 (1972)
- CD12 L.HEDIN, B.I.LUNDQUIST, J.PHYS.C: SOLID ST.PHYS.4, 2064 (1971)
- CD13 D.S.FALK, PHYS.REV.118, 105 (1960)
- CD14a N.WISER, PHYS.REV.129, 62 (1962)
- CD14b S.L.ADLER, PHYS.REV.126, 413 (1962)
- CD15 K.C.PANDEY, P.M.PLATZMAN, P.EISENBERGER, E-NI FOO, PHYS.REV.B9, 5046 (1974)

- CD16 J.GEIGER, ELEKTRONEN UND FESTKÖRPER, VIEWEG (1968)
- CD17 P.ZACHARIAS, Z.PHYS.256, 91 (1972), J.PHYS.C7, L26 (1974), J.PHYS.F5, 645 (1975)
- CD18 H.-J.HÖHBERGER, A.OTTO, E.PETRI, SOL.STATE COMM.16, 175 (1975)
- CD19 P.C.GIBBONS, S.E.SCHNATTERLY, J.J.RITSKO, J.R.FIELDS, PHYS.REV.B 13, 2451 (1976)
- CD20 P.M.PLATZMAN, P.EISENBERGER, SOL.STATE COMM.14, 1 (1974)
- CD21 E.PETRI, A.OTTO, PHYS.REV.LETT.34, 1283 (1975)
- CD22 O.v.ROOS, J.S.SMUIDZINAS, PHYS.REV.121, 941 (1961)
- CD23 C.KUNZ, Z.PHYS.167, 53 (1962)
- CD24 T.KLOOS, Z.PHYS.265, 225 (1973)
- CD25 C.B.WILSON, PROC.PHYS.SOC.76, 481 (1960)
- CD26 H.EHRENREICH, H.R.PHILIPP, PHYS.REV.128, 1622 (1962)
- CD27 A.G.MATHEWSON, H.P.MYERS, J.PHYS.F (METAL PHYS.) 2, 403 (1972)
- CD28 A.OTTO, W.SOHLER, SOL.STATE COMM.16, 1319 (1975)
- CD29 H.-J.HÖHBERGER, DISSERTATION, UNIVERSITÄT MÜNCHEN (1974)
- CD30 H.J.HAGEMANN, W.GUDAT, C.KUNZ, DESY-REPORT SR-74/7
- CD31 A.OTTO, private Mitteilung
- CD32 J.GEIGER, W.WITTMACK, Z.PHYS.195, 44 (1966)
- CD33 E.PETRI, DIPLOMARBEIT, UNIVERSITÄT MÜNCHEN (1973)
- CD34 Die abgebildeten Spektren stellen eine Serie von Originalspektren dar. Wir haben nach der Aufzeichnung dieser Spektren weitere Messungen unternommen, bei denen die Strukturen deutlicher erkennbar und trennbar sind.

- CD35 A.J.GLICK, R.A.FERRELL, ANN.PHYS.11, 359 (1960)
- CD36 R.A.FERRELL, PHYS.REV.107, 450 (1957)
- CD37 K.L.KLIEWER, H.RAETHER, J.PHYS.C: PROC.PHYS.SOC., LONDON, 7, 689 (1974)
- CD38 A.MOORADIAN, in: LASER HANDBOOK, ed.by F.T.ARECCHI and E.O.SCHULZ-DUBOIS, AMERICAN ELSEVIER, NEW YORK (1973)
- CD39 W.A.HARRISON, PHYS.REV.147, 467 (1966)
- CD40 D.BRUST, PHYS.REV.B2, 818 (1970)
- CD41 N.W.ASHCROFT, K.STURM, PHYS.REV.B3, 1898 (1971)
- CD42 H.EHRENREICH, H.R.PHILIPP, B.SEGALL, PHYS.REV.132, 1918 (1963)
- CD43 J.P.WALTER, M.L.COHEN, PHYS.REV.B5, 3101 (1972)
- CD44 H.EHRENREICH, M.L.COHEN, PHYS.REV.115, 786 (1959)
- CD45 D.PINES, ELEMENTARY EXCITATIONS IN SOLIDS, W.A.BENJAMIN INC., NEW YORK, 1964
- CD46 S.G.LOUIE, J.R.CHELIKOWSKY, M.L.COHEN, PHYS.REV. LETT.34, 155 (1975)
- CD47 E-NI FOO, J.J.HOPFIELD, PHYS.REV.173, 635 (1968)
- CD48 L.W.BOS, D.W.LYNCH, PHYS.REV.LETT.25, 156 (1970)
- CD49 G.PRIFTIS, A.THEODOSSION, K.D.ALEXOPOULOS, PHYS.LETT. 27A, 577 (1968);
D.M.MILIOTIS, PHYS.REV.B3, 701 (1971)
- CD50 K.D.ALEXOPOULOS, Z.NATURF.28a, 550 (1973)
- CD51 P.M.PLATZMAN, P.EISENBERGER, PHYS.REV.LETT.33, 152 (1974)
- CD52 P.EISENBERGER, P.M.PLATZMAN, P.SCHMIDT, PHYS.REV. LETT.34, 18 (1974)
- CD53 W.HANKE, L.J.SHAM, PHYS.REV.LETT.33, 582 (1974);
PHYS.REV. wird veröffentlicht

- CD54 J.J.RITSKO, D.J.SANDMAN, A.J.EPSTEIN, P.C.GIBBONS,
S.E.SCHNATTERLY, J.FIELDS, PHYS.REV.LETT.34, 1330
(1975)
- CD55 P.EISENBERGER, P.M.PLATZMAN, PHYS.REV.B13, 934
(1976)
- CD56 J.S.BLAKE MORE, SOLID STATE PHYSICS, W.B.SAUNDERS
COMP., PHILADELPHIA (1974), Seite 11
- CD57 H.LAM VAN, DIPLOMARBEIT, UNIVERSITÄT MÜNCHEN (1975)
- CD58 E.PETRI, A.OTTO, W.HANKE, SOL.STATE COMM.19, 711(1976)
E.Petri hat nicht am theoretischen, W.Hanke nicht
am experimentellen Teil dieser Arbeit mitgewirkt.
- CD59 N.H.MARCH in ELEMENTARY EXCITATIONS IN SOLIDS,
MOLECULES AND ATOMS, ed. by J.T.DEVREESE, A.B.KUNZ,
T.C.COLLINS, PLENUM PRESS, LONDON (1974)
- CD60 W.M.SASLOW, G.F.REITER, PHYS.REV.B7 2995 (1973)
- CD61 N.H.MARCH, M.P.TOSI, PROC.R.SOC.A330, 373 (1972)
- CD62 P.M.PLATZMAN, K.C.PANDEY, PHYS.REV.LETT.31, 311
(1973)
- CD63 R.FUCHS, private Mitteilung
- CD64 R.GIRLANDA, M.PARRINELLO, E.TOSATTI wird veröffent-
licht
- CD65 H.BROSS, mündliche Mitteilung

E. PLASMONEN UND BANDÜBERGÄNGE IN AG UND AU

Einführung: Während Aluminium allgemein als Modellsubstanz für NFE-Eigenschaften angesehen wird, gehören die d-Band Metalle Silber und Gold zu den Festkörpersystemen, in denen sowohl Freies Elektronengas-Effekte als auch Interbandübergänge eine Rolle spielen. Zu den - im Aluminium dominierenden - kollektiven Anregungen kommen in diesen beiden Metallen ebenso starke Einzelanregungen hinzu.

Ag und Au gehören zu den d-Elementen in der 1. Nebengruppe des Periodensystems. Ihre äußeren Elektronenschalen besitzen den gleichen Aufbau: Ag hat zehn Elektronen in 4d-Niveaus und eins im 5s-Niveau, für Au gilt das Gleiche für die 5d- und 6s-Niveaus. Die Festkörpereigenschaften beider Metalle sind stark abhängig von den sogenannten d-Bändern, die nur wenige Elektronenvolt unterhalb der Fermi-Niveaus verlaufen. Die s-Bänder schneiden die Fermikante. Sie ähneln der Parabel des Freien Elektronengases.

Verschiedene Bandrechnungen für Gold und Silber liegen vor [E1] [E2] [E3] [E4] [E5] [E6]. Die Konsistenz mit optischen Reflektionsmessungen [E7] [E8] [E9] [E10], Modulations-Spektroskopie [E11] [E12], sowie UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) und XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) Spektren [E13] [E14] [E15] [E16] [E17] wird diskutiert. Direkte Übergänge von den d-Bändern in unbesetzte Bänder oberhalb der Fermikante sind die charakteristischen Interbandeffekte.

Unsere Messungen mit Elektronen-Energieverlust Spektroskopie vervollständigen vorliegende Ergebnisse von Robins [E18], Geiger [E19], Otto [E20], Daniels [E21], Schlüter [E22], Wehenkel und Gauthé [E23] und Zacharias und Klierer [E24]. Diese Messungen sind mit einer Ausnahme entweder auf den Fall $k \approx 0$ beschränkt [E18] [E21] [E22] [E23] oder auf den Energiebereich $\hbar\omega \leq 5$ eV [E24] oder beides [E20]. Die Messungen von Geiger [E19] sind mit unseren qualitativ vergleichbar, jedoch quantitativ nicht wegen wesentlich schlechterer apparativer Auflösung und Intensitätsverhältnisse. In Figur E1 zeigen wir originale Elektronen-Energieverlust Spektren für polykristallines Ag und Au mit Anregungen im Energiebereich von 1,5 bis 87, bzw. 97 eV. Sie sind aufgenommen für einen Impulsübertrag $k = 0,145 \text{ \AA}^{-1}$, bei dem die Spektren ziemlich genau mit der Energieverlustfunktion $\text{Im} \frac{-1}{\epsilon(\omega, k \approx 0)}$ übereinstimmen. Im höherenergetischen Bereich oberhalb von 30 eV finden wir im Silber Strukturen bei

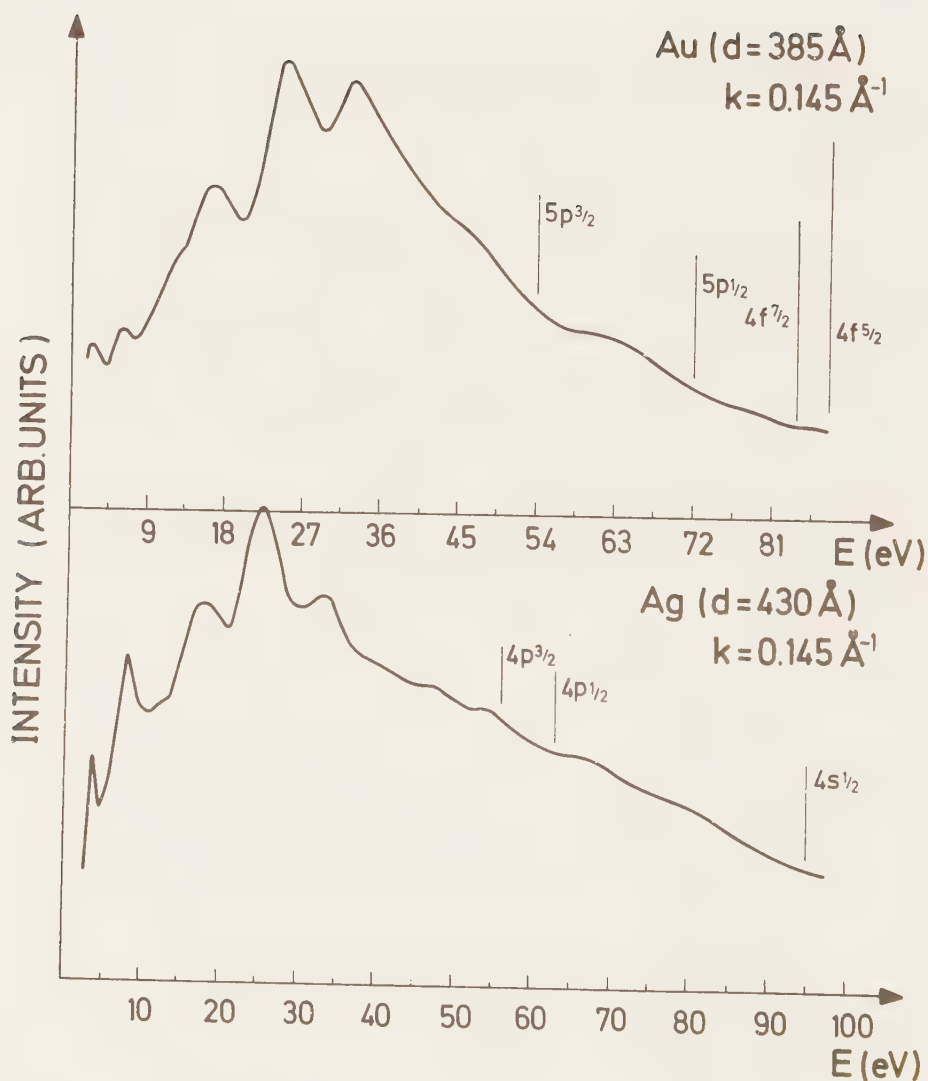
33,5 $\pm$ 0,5 eV
 47,7 $\pm$ 0,8 eV
 55,0 $\pm$ 0,9 eV
 67,8 $\pm$ 0,9 eV
 80,6 $\pm$ 1,8 eV

und im Gold bei

32,7 $\pm$ 0,6 eV
 46,0 $\pm$ 0,8 eV
 62,7 $\pm$ 1,0 eV
 78,2 $\pm$ 0,9 eV
 86,0 $\pm$ 0,8 eV.

Diese Strukturen sind nicht veränderlich mit k für $0,04 \text{ \AA}^{-1} \leq k < 2,0 \text{ \AA}^{-1}$.

Mit den Figuren E2 und E3 geben wir einen Überblick, wie die Energieverlustspektren mit k variieren. Diese Spektren sind beim Silber in bezug auf das Maximum bei 25,1 eV, beim Gold in bezug auf das Maximum bei 24,7 eV



Figur 11. Energieverlust-Spektren von Ag und Au. d ist die Dicke der polykristallinen Schichten. Die Bindungsenergien von Rumpfelektronen im Energiemaßstab der Abszissen werden durch senkrechte Striche angedeutet.

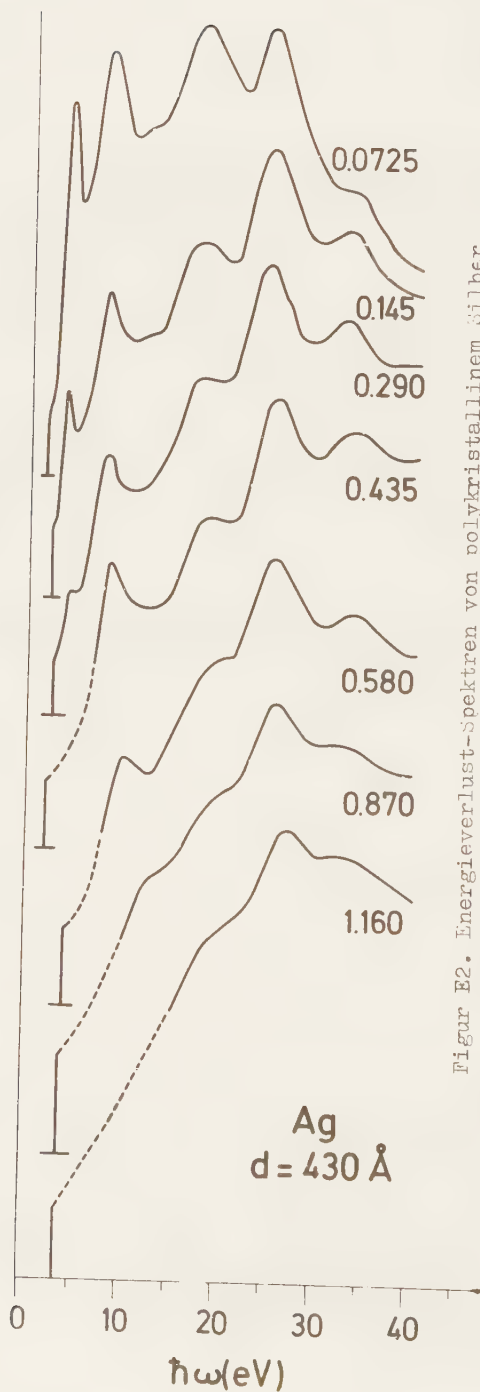
normiert. Das Umzeichnen der Originalspektren in normierte Spektren war wegen technischer Schwierigkeiten exakt nicht möglich. Mehr als einen Überblick kann man deshalb anhand dieser Darstellungen nicht erhalten. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen, haben wir Doppelstreueffekte aus den Spektren entfernt (siehe Kapitel B). An diesen korrigierten Stellen sind die Kurven gestrichelt gezeichnet. Die Genauigkeit unserer Messungen wird z.B. durch die Struktur bei $11,9 \pm 0,3$ eV in den Silberspektren hervorgehoben. Diese Struktur ist bisher in Energieverlust Messungen noch nicht nachgewiesen worden. Eine ähnliche Struktur weisen auch die Goldspektren bei 11,9 eV auf (siehe Figuren E1, E2, E3; vergleiche [E22]).

Aus UPS [E17] und Thermomodulations [E12] Messungen im Zusammenhang mit Bandstrukturrechnungen [E3] [E4] geht hervor, daß oberhalb einer Anregungsenergie von etwa 20 eV d $\rightarrow$ f Übergänge einsetzen. Die Diskussion der Anregungen oberhalb der f-Band Kante in unseren Spektren ist nicht abgeschlossen und soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben [E25].

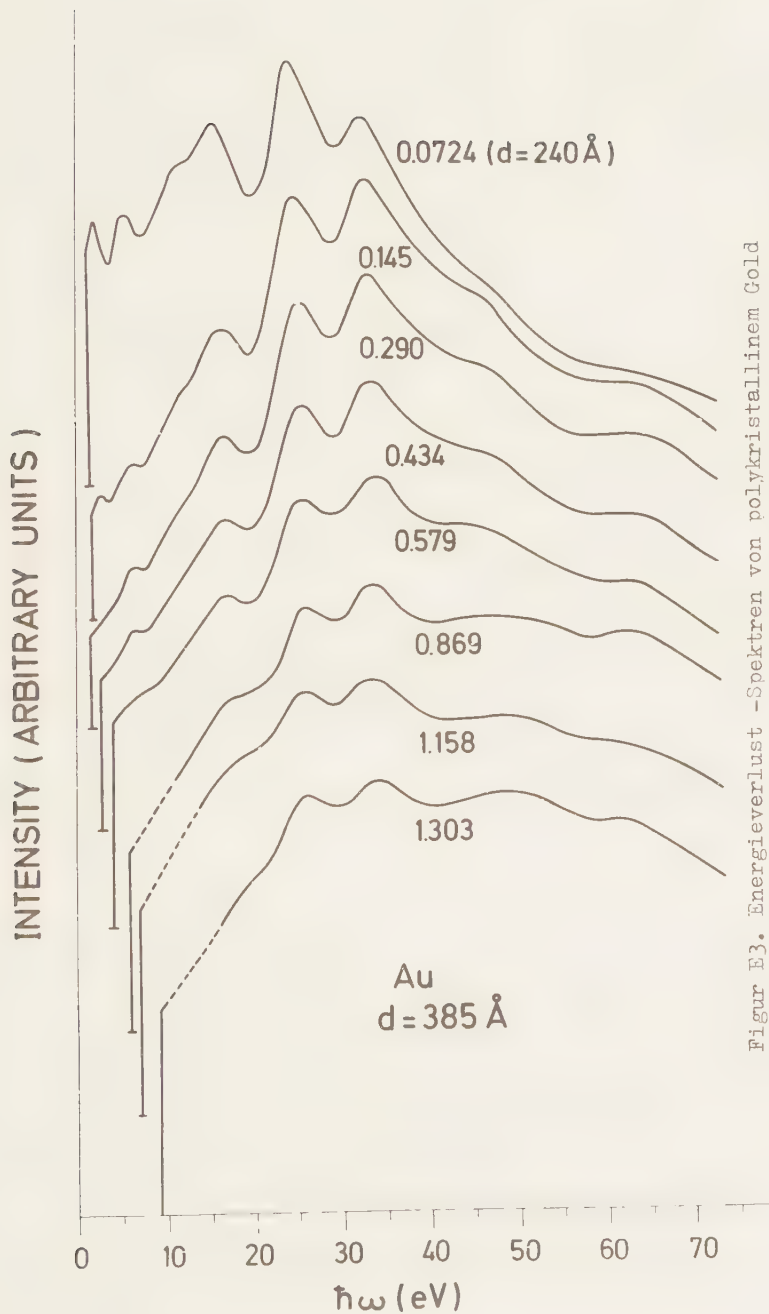
Die Dispersion der Anregungen unterhalb von 20 eV ist in den Figuren E4 und E5 abgebildet. Auf den Abszissen sind je eine quadratische und eine lineare Skala für k eingezeichnet. Nur die Dispersion der Energieverlustpeaks bei 3,75 und 8 eV der Silberspektren und die Dispersion des Peaks bei 6 eV der Goldspektren werden zusätzlich über der quadratischen Skala aufgetragen, ansonsten ist die lineare Skala maßgeblich.

Die ausgefüllten Kreise geben die energetische Lage eines absoluten Maximums in einem Energieverlustspektrum wieder. Ein ausgefülltes Quadrat kennzeichnet die energetische Lage eines Maximums mit Untergrundkorrektur, was in etwa der unteren Grenze gleichkommt. Als obere Grenze nehmen wir den Wendepunkt jeder Kurve oberhalb des absoluten Maximums und verwenden als Symbol dafür in den Figuren E4 und E5 ein ausgefülltes Dreieck. Offene Kreise bedeuten, daß die entsprechende Struktur in den Spektren kein absolutes Maximum besitzt.

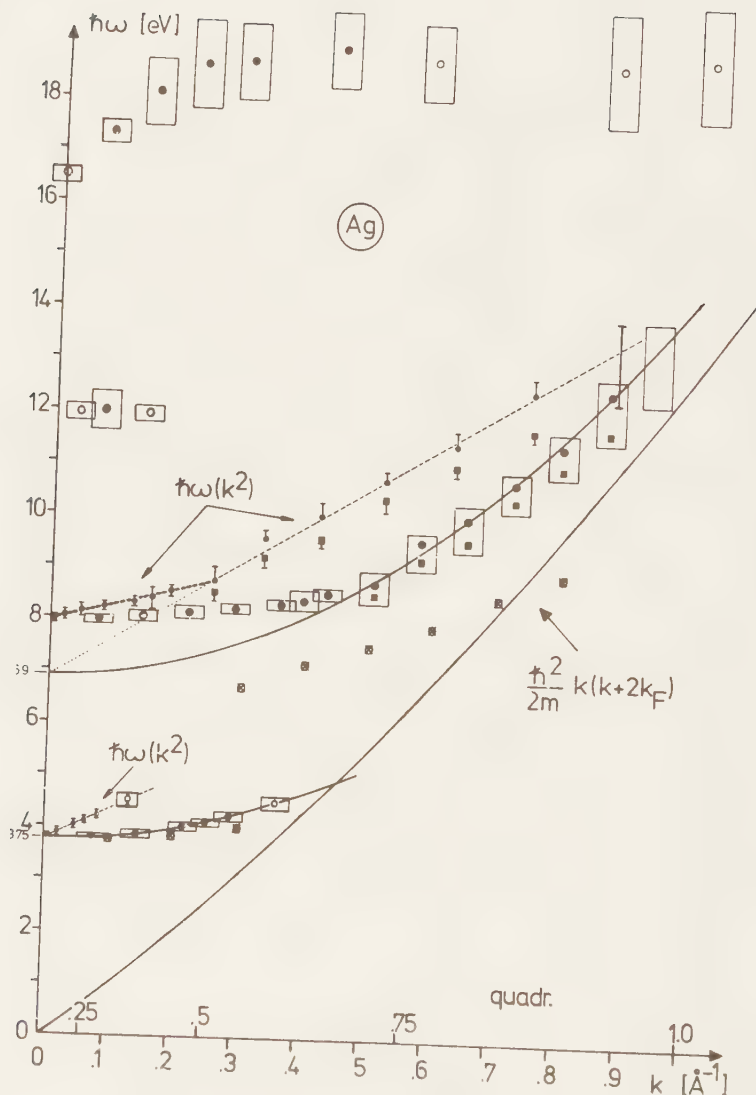
INTENSITY (ARBITRARY UNITS)



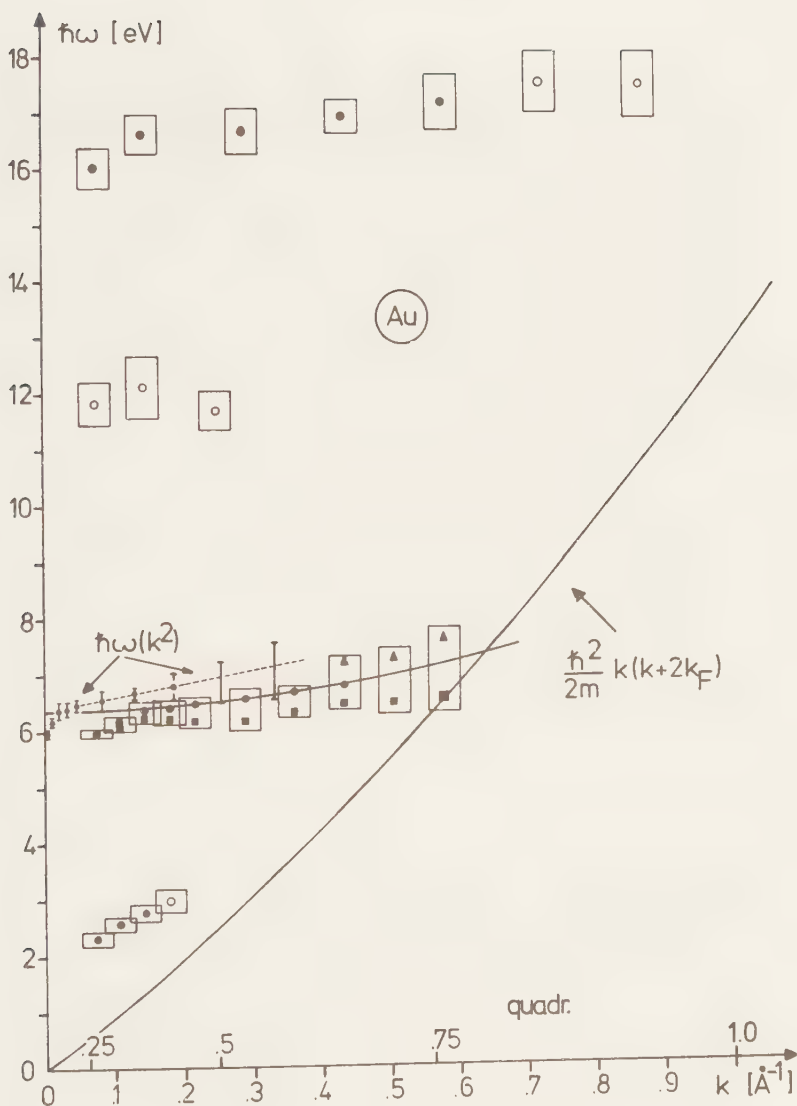
Figur E2. Energieverlust-Spektren von polykristallinem Silber (Schichtdicke $d = 430 \text{ \AA}$). Die Spektren sind in bezug auf den Peak bei 25 eV normalisiert. Peaks, die durch die Kombination von diffus elastischer und unelastischer Streuung auftreten, sind weggelassen worden (gestrichelte Teile der Spektren). Parameter ist k in $\text{\AA}^{-1}$ -Einheiten.



Figur E3. Energieverlust -Spektren von polykristallinem Gold (Schichtdicke $d = 385$ Å). Die Spektren sind in bezug auf den Peak bei 33 eV normalisiert. Sonst gilt das Gleiche wie bei Figur E2.



Figur E4. Dispersion der in Figur E2 von 1 bis 20 eV auftretenden Strukturen. Für die beiden Plasmonen bei 3,75 und 8,0 eV sind die Dispersionskurven zusätzlich mit quadratischer Abzissenskala aufgetragen. $\boxtimes$: berechnete Werte (siehe Text), $\bullet$: Struktur mit absolutem Maximum, $\circ$: Schulter, $\blacksquare$: Maximum nach Untergrundabtrennung, obere Grenze Einteilchen-Band: $\frac{\hbar^2}{2m} k(k+2k_F)$.



Figur E5. Dispersion der in Figur E3 von 1 bis 20 eV aufgetreten Strukturen. $\blacktriangle$: Wendepunkt des Kurvenverlaufs in den Spektren von Figur E3 oberhalb der Struktur bei etwa 6 eV. Sonst wie bei Figur E4.

Die Anregungsenergie für Einelektronenanregungen in einem entarteten Elektronengas ist auf Grund der Erhaltungssätze für Energie und Impuls auf einen Energiebereich zwischen

$$\hbar^2 k(k + 2k_F)/2m \text{ und } \hbar^2 k(k - 2k_F)/2m$$

beschränkt [E26]. Im Maßstab der linearen Abszissenskala ist in Figur E4 und E5 jeweils die obere Grenze des Elektron-Loch-Bandes eingezeichnet.

Die beiden niederenergetischen Anregungen im Silber bei etwa 4 und 8 eV für $k = 0$ und die Anregung knapp oberhalb von 6 eV im Gold können in der quadratischen Darstellung durch Geraden interpoliert werden. Ihre Dispersionsrelation wird durch die Funktion

$$\hbar\omega(k) = \hbar\omega_p + \frac{\hbar^2}{m}\alpha k^2 \quad (E1)$$

mit einem geeigneten Dispersionskoeffizienten ausreichend genau wiedergegeben. Wir haben $\hbar\omega_p$ und α nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates bei der Anpassung von Gleichung (E1) an unsere Meßwerte berechnet:

1. Für die Anregung bei 4 eV im Silber erhalten wir
 $\hbar\omega_p = 3,76 \text{ eV}$ und $\alpha = 0,76 \pm 0,03$
2. Die Dispersion der Anregung bei etwa 8 eV im Silber ist für
 $0 \leq k \leq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ durch $\hbar\omega_p = 7,96 \text{ eV}$ und $\alpha = 0,40 \pm 0,09$
 und für
 $k \geq 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ durch $\hbar\omega_p = 6,86 \text{ eV}$ und $\alpha = 0,97 \pm 0,05$
 in Gleichung (E1) charakterisiert.

Interpoliert man die untergrundkorrigierten Peakpositionen dieser Anregung, so kommt man für

$$k \geq 0,5 \text{ \AA}^{-1} \text{ auf } \hbar\omega_p = 6,9 \text{ eV und } \alpha = 0,84 \pm 0,06$$

3. Für die Dispersion der Anregung oberhalb von 6 eV in Gold finden wir
 $\hbar\omega_p = 6,36 \text{ eV}$ und $\alpha = 0,31 \pm 0,05$,
 wobei nur die Energiewerte für $k > 0,145 \text{ \AA}^{-1}$ berücksichtigt sind.

Die Anregung bei 3,76 eV im Silber ist der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen [E7] [E18] [E19] [E20] [E21] [E22] [E24] [E27] [E28]. Sie ist identifiziert als kollektive longitudinale Plasmaschwingung der s-Elektronen. Im Fall $k \approx 0$ wird das Volumenplasmon von dem Oberflächenplasmon bei 3,6 eV überlagert. Eine Trennung von Oberflächen- und Volumenplasmon war erst durch einfallreiche Untersuchungsverfahren [E20] und hochaufgelöste Elektronenspektroskopie möglich [E21]. Die Angaben über den Energieverlust des Volumenverlustes schwanken zwischen 3,74 eV, berechnet aus optischen Konstanten [E7], und 3,83 eV [E20].

Daniels [E21] entnimmt seinen Messungen den Wert 3,78 eV. Die Extrapolation unserer Meßwerte im k -Raum (Halbwertsbreite des Primärstrahls etwa 0,9 eV) auf $k = 0$ ergibt einen Wert von 3,76 eV. Wir erwähnen dies, um die Zuverlässigkeit unseres Meßverfahrens zu zeigen.

Lindau und Nilsson [E27] ermitteln aus Transmissionsmessungen an dünnen Silberschichten einen Dispersionskoeffizienten $\alpha = 0,8$ für $k < 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ und Zacharias und Kliewer [E24] finden mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie ebenfalls $\alpha = 0,8 \pm 0,1$. Unser Resultat $\alpha = 0,76 \pm 0,03$ befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen.

Ein Elektronenplasma der Dichte der 5s-Elektronen im Silber hätte eine Plasmonenergie von 9,025 eV. Wegen der Polarisierbarkeit der d-Elektronen erniedrigt sich die Plasmonenergie im Silber auf 3,76 eV. Dieser Energiewert liegt etwas unterhalb der Interbandkante von etwa 4 eV (3,87 eV [E7] [E28] [E29], 4,0 eV [E5], 4,2 eV [E2]), an der Übergänge von 4d-Bändern zum Fermi-niveau ($L_3 \rightarrow L_2$) und vom Fermi-niveau zu unbesetzten Zuständen im 5p-Band ($L_2 \rightarrow L_1$) einsetzen [E29] [E7]. In $\xi_2(\omega)$ bilden Interbandübergänge ein breites Band von 4 bis ungefähr 7 eV, zu dem hauptsächlich Übergänge vom obersten 4d-Band zu unbesetzten 5sp-Zuständen beitragen [E3] [E6].

Das Plasmon bei 3,76 eV ist durch eine Nullstelle von $\epsilon_1(\omega, k)$ und einen kleinen Wert von $\epsilon_2(\omega, k)$ gekennzeichnet. Die Anregung bei 8 eV befindet sich ebenfalls an einer Stelle, wo $\epsilon_1(\omega, k)$ und $\epsilon_2(\omega, k)$ für $k=0$ sehr klein sind [E7] [E10].

Die elektronische Struktur von Silber mit flachen d-Bändern und einem parabelförmigen s-Band ähnelt dem von Guttfreund und Unna [E31] diskutierten Fall eines Zweikomponentenplasmas, in dem theoretisch ein "akustisches" und ein "optisches" Plasmon auftreten sollten (siehe auch [E38], Kap.36). Wir übernehmen den Ansatz mit stark lokalisierten d-Elektronen (bei [E31]: tight binding approximation) und freien s-Elektronen. Im Rahmen dieses Modells setzen wir den Realteil der dielektrischen Funktion aus einem k-unabhängigen Anteil der d-Elektronen und einem k-abhängigen Anteil der s-Elektronen zusammen. $\epsilon_2(\omega, k)$ ist in den Energiebereichen kleiner 4 eV und größer 7,5 eV sehr klein und kann vernachlässigt werden [E7] [E10] [E22]. Den d-Elektronen Anteil berechnen wir, indem wir die Drude DK [E32] von den durch optische Messungen [E10] ermittelten Werten für $\epsilon_1(\omega, k=0)$ subtrahieren. Dieser Anteil zur DK ist k-unabhängig. Den k-abhängigen Anteil der s-Elektronen berechnen wir dann mit der Lindhard DK [E30] [E32].

Dieses Verfahren, das auch bereits von Zacharias und Kliever [E24] vorgeschlagen wurde, beschreibt die Dispersion des Plasmons bei 3,76 eV relativ gut (siehe in Figur E4). Für die Anregung bei 8 eV liefert es dagegen keine befriedigende Übereinstimmung mit der gemessenen Dispersionskurve. Immerhin erhält man für den Bereich um 7 eV eine zweite Nullstelle von $\epsilon_1(\omega, k)$. Aufgrund dieses Resultats und der quadratischen Dispersion interpretieren wir in Übereinstimmung mit [E7] [E22] und [E32] die Anregung bei 8 eV als zweites Plasmon in Silber. Unter Umständen ermöglicht eine Modifikation der Theorie von Guttfreund und Unna [E31] eine quantitative Deutung.

Interessant ist ein Vergleich mit den Energieverlustspektren von Palladium [E21]. Palladium steht im Periodensystem links neben Silber. Es hat die gleiche Elektronenkonfiguration wie Silber bis zu den 4d Niveaus, das 5s Elektron fehlt. Im kristallinen Palladium befindet sich die Oberkante der d-Bänder 0,31 eV oberhalb des Fermi-Niveaus [E5]. Entsprechend fehlt im Energieverlustspektrum von Palladium der niederenergetische Plasmonpeak,

während ein Plasmonpeak bei 7,4 eV vorhanden ist. Es liegt nahe, den analogen Peak im Silberspektrum einem d-Band Plasmon zuzuordnen.

Die Dispersion des oberen Plasmonzweiges ist bisher noch nicht untersucht worden. Wir zeigen erstmals ein Dispersionsdiagramm mit zwei Plasmonzweigen (Figur E4).

Die Dispersionskurve des höherenergetischen Plasmonzweiges ändert bei $c,5 \text{ \AA}^{-1}$ abrupt ihren Dispersionskoeffizienten. Das ist gut erkennbar in der quadratischen Darstellung in Figur E4.

Ebenfalls bei $k \approx c,5 \text{ \AA}^{-1}$ mündet die Dispersionskurve des niederenergetischen Plasmons in das Elektron-Loch-Band.

Die Diskontinuität in der Dispersion des höherenergetischen Plasmons bei Wellenzahl $k \approx c,5 \text{ \AA}^{-1}$ kann im Rahmen eines einfachen Bandmodells qualitativ erklärt werden [E32].

Das Modell beruht auf zwei Voraussetzungen:

1. Das s-p Band [E3] über den d-Bändern weicht nur geringfügig ab von der rotationssymmetrischen Freie-Elektronen-Parabel (isotropes s-p Band mit je 1 freien Elektron pro Ag^+ -Ion).
2. Es gibt einen starken Interbandübergang bei etwa 4,5 - 5 eV von den flachen d-Bändern in unbesetzte s-p Niveaus oberhalb der Fermikante.

Die erste Voraussetzung ist sicherlich gut erfüllt, denn die optische Masse m^+ , also der Mittelwert der effektiven Massen der Elektronen in s-p Zuständen an der Fermikante, besitzt fast den Wert freier Elektronen. Ehrenreich und Philipp [E7] fanden $m^+ = 1,03 \cdot m$, L.G.Schulz [E33] $m^+ = 0,97 \cdot m$ und Dujardin und Theye [E34] kamen auf $m^+ = 0,97 \cdot m$. Neben diesen experimentellen Werten gibt es theoretische Werte aus Bandstrukturrechnungen: $m^+ = 1,01 \cdot m$.

nach Christensen [E3] und $m^+ = 0,95 \cdot m$ nach Lewis und Lee [E35].

Nur für fast freie Elektronen mit $m^+ \approx m$ hat die in Figur E4 eingezeichnete Grenze zum Elektron-Loch-Band eine Bedeutung. Der Zerfall des niederenergetischen Plasmons an dieser Grenze bestätigt Voraussetzung 1.

Auch die zweite Voraussetzung ist nicht unrealistisch. Sämtliche theoretischen und experimentellen Arbeiten stimmen darin überein, daß Interbandübergänge im Silber etwa bei 4 eV einsetzen. ([E3] : 3,98 eV, [E5] : 3,97 eV, [E6] : 3,89 eV und Bandlücke am L-Punkt 4,15 eV, [E7] : 3,87 eV, [E28] : 3,87 eV, [E29] : 3,87 eV usw.). Die Interbandkante begrenzt die niederenergetische Seite eines deutlichen Peaks in $\epsilon_2(\omega)$ [E7] [E10] [E36], der sich etwa bis 7,5 eV erstreckt und sein Maximum bei 4,5 bis 5 eV hat. Diese Absorptionslinie erfüllt Voraussetzung 2.

Die Interbandübergänge von den 4d-Bändern in 5sp-Zustände oberhalb der Fermikante bewirken eine Aufspaltung des NFE-Plasmons in zwei hybride Plasmonen, die auf der Energieskala oberhalb und unterhalb des Maximums der Absorptionslinie in $\epsilon_2(\omega)$ liegen [E3] [E6] [E7] [E32]. Im Fall des niederenergetischen Plasmons schwingen die d-Elektronen in Phase mit den s-Elektronen, im Falle des höherenergetischen Plasmons schwingen sie gegenphasig.

Man kann annehmen, daß die Interbandübergänge von den relativ flachen d-Bändern eine vernachlässigbare räumliche Dispersion besitzen. Im Gegensatz dazu hat das Elektron-Loch-Band der s-Elektronen eine quadratische Dispersion. Die Anregungsenergie der s-Elektronen-Bandübergänge wächst also mit k und erreicht bei $k = 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ den Wert der starken d-Elektronen Bandübergänge, den wir entsprechend zum Maximum in $\epsilon_2(\omega)$ bei etwa 5 eV annehmen.

Diejenige Einzelanregung, die energetisch am nächsten zum 8 eV-Plasmon liegt, hat den größeren Einfluß auf

die Plasmondispersion. Für $k < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ sind das die d-Interbandübergänge, und für $k > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ die s-Elektronen-Anregungen. Mit diesem Bild kann die beobachtete Änderung des Dispersionskoeffizienten bei $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ erklärt werden (siehe dazu auch Kap.C, Seite 39 ff).

Im Gold sind die Verhältnisse anders, obwohl fast die gleiche s-Elektronendichte wie beim Silber und deshalb auch gleiche theoretische Werte für die Plasmonenergie für Gold und Silber vorliegen. Die d-Bänder verlaufen näher unter dem Fermi-niveau als beim Silber ([E5] : 2,49 eV, [E3] : 2,38 eV, [E11] : 2,5 eV, [E28] : 2,45 eV, [E37] : 2,48 eV). Die Bedingungen für eine Plasmaschwingung, $\epsilon_1(\omega) = 0$ und $\epsilon_2(\omega) \approx 0$, werden beim Gold unterhalb der Interbandkante bei etwa 2,5 eV nicht erfüllt [E28]. Die Anregung bei 2,5 eV in Figur E5 ist sicher auf Interbandübergänge zurückzuführen.

Das d-Elektronen Plasmon im Gold startet bei 6 eV für $k = 0$. Eine Erklärung für die Diskontinuität dieser Dispersionskurve im Bereich $k \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ können wir nicht geben.

Sowohl im Silber als auch im Gold haben wir einen charakteristischen Energieverlust bei 11,9 eV gemessen. Es ist anzunehmen, daß er mit dem Interbandübergang $W_5 \rightarrow W_9$ und $W_2 \rightarrow W_7$ identisch ist, den Olson, Piacentini und Lynch mit Thermo-Modulationsspektroskopie im Gold bei 11,7 eV gefunden haben [E12].

Die Interpretation der Anregungen bei 16,5 eV im Silber und bei 16 eV im Gold (siehe Figuren E4 und E5) ist seit den Messungen von Robins [E18] im Jahr 1961 offen. Aus der Bandstruktur ergeben sich keine Anhaltspunkte für Interbandübergänge in diesem Energiebereich, der zwischen den $d \rightarrow s-p$ und $d \rightarrow f$ Übergängen liegt. Die beiden Anregungen sind mit verschiedenen Methoden gemessen worden: Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie [E18] [E22] [E21], Transmissions- und Reflektionsmessungen mit Synchrotronstrahlung [E10] und mit Thermo-Modulationsspektroskopie [E12].

- E1 B.SEGALL, PHYS.REV.125, 109 (1962)
- E2 S.BHATNAGAR, PHYS.REV.183, 657 (1969)
- E3 N.E.CHRISTENSEN, PHYS.STAT.SOL.31, 635 (1969)
N.E.CHRISTENSEN, B.O.SERAPHIN, PHYS.REV.B4, 3321 (1971)
N.E.CHRISTENSEN, PHYS.STAT.SOL.54, 551 (1972)
- E4 J.W.D.CONNOLLY, K.H.JOHNSON, M.I.T.SOLID STATE AND
MOLECULAR THEORY GROUP REPORT 72, 19 (1970)
- E5 N.V.SMITH, PHYS.REV.B9, 1365 (1974)
N.V.SMITH, L.F.MATTHEISS, PHYS.REV.B9, 1341 (1974)
- E6 D.B.B.RIJSNBRIJ, J.M.FONDSE, SOL.STATE.COMM.17, 1081
(1975)
D.B.B.RIJSNBRIJ, THESIS, VRIJE UNIVERSITEIT AMSTERDAM
(1975)
- E7 H.EHRENREICH, H.R.PHILIPP, PHYS.REV.128, 1622 (1962)
- E8 P.B.JOHNSON, R.W.CHRISTY, PHYS.REV.B6, 4370 (1972)
und dort angegebene Literatur
- E9 L.R.CANFIELD, G.HASS, W.R.HUNTER, JOURNAL DE PHYSIQUE
25, 124 (1964)
- E10 H.-J.HAGEMANN, W.GUDAT, C.KUNZ, DESY-REPORT SR-74/7
(1974)
- E11 W.J.SCOULER, PHYS.REV.LETT.18, 445 (1967)
- E12 C.G.OLSON, M.PIACENTINI, D.W.LYNCH, PHYS.REV.LETT.33,
644 (1974)
- E13 I.LINDAU, PHYS.LETT.A 42A, 279 (1972)
- E14 J.FREEOUF, M.ERBUDAK, D.E.EASTMAN, SOL.STATE COMM.13,
771 (1973)
- E15 S.HÜFNER, G.K.WERTHEIM, D.N.E.BUCHANAN, SOL.STATE
COMM.14, 1173 (1974)
S.HÜFNER, G.K.WERTHEIM, J.H.WERNICK, PHYS.REV.B8,
4511 (1973)

- S.HÜFNER, G.K.WERTHEIM, N.V.SMITH, M.M.TRAUM, SOL. STATE COMM.11, 323 (1972)
- E16 B.SEGALL, A.B.CHEN, SOL.STATE COMM.17, 1557 (1975)
- E17 J.HERMANSON, J.ANDERSON, G.LAPEYRE, wird veröffentlicht
- E18 J.L.ROBINS, PROC.PHYS.SOC.78, 1177 (1961)
- E19 J.GEIGER, Z.PHYS.161, 243 (1961)
- E20 A.OTTO, Z.PHYS.185, 232 (1965)
- E21 J.DANIELS, Z.PHYS.227, 234 (1969)
J.DANIELS, Z.PHYS.203, 235 (1967)
- E22 M.SCHLÜTER, Z.PHYS.250, 87 (1972)
- E23 C.WEHENKEL, B.GAUTHÉ, OPTICS COMM.11, 62 (1974),
siehe auch: C.WEHENKEL, B.GAUTHÉ in VACUUM ULTRA-
VIOLET RADIATION PHYSICS, ed. by E.E.KOCH, R.HAENSEL,
C.KUNZ, PERGAMON-VIEWEG (1974), Seite 455
- E24 P.ZACHARIAS, K.L.KLIEWER, SOL.STATE COMM.18, 23 (1976)
- E25 A.OTTO, E.PETRI, SOL.STATE COMM.20, 823 (1976)
- E26 O.MADELUNG, FESTKÖRPERTHEORIE I, HEIDELBERGER TASCHEN-
BUCH 104, SPRINGER, HEIDELBERG (1972), Seite 52
- E27 I.LINDAU, B.O.NILSSON, PHYSICA SCRIPTA 3, 87 (1971)
- E28 J.RIVORY, SOL. STATE COMM.9, 1091 (1971)
- E29 R.ROSEI, C.H.CULP, J.H.WEAVER, PHYS.REV.B10, 484 (1974)
- E30 J.LINDHARD, KGL.DANSKE VIDENSKAB SELSKAB, MAT.-FYS.
MEDD.28, 8 (1954)
- E31 H. GUTFREUND, Y.UNNA, J.PHYS.CHEM.SOLIDS 34, 1523 (1973)
- E32 D.PINES, ELEMENT.EXCIT.IN SOL., BENJ., N.Y. (1964)
Seite 216
- E33 L.G.SCHULZ, J.OPT.SOC.AM.44, 540 (1954) und ADV.PHYS.6,
102 (1957)
- E34 M.M.DUJARDIN, M.L.THEYE, J.PHYS.CHEM.SOLIDS 32, 2033
(1971)

- E35 P.E.LEWIS, P.M.LEE, PHYS.REV.175, 795 (1968)
- E36 Literaturstelle 7 von E10: H.P.MYERS, L.WALLDEN,
A.KARLSSON, PHIL.MAG.18, 725 (1968)
- E37 M.SCHLÜTER, Z.PHYS.247, 263 (1971)
- E38 P.M.PLATZMAN, P.A.WOLFF, WAVES AND INTERACTIONS
IN SOLID STATE PLASMAS, ACADEMIC PRESS, N.Y. 1973

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dispersion von elektronischen Anregungen in Al, Ag und Au wurden mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie untersucht. Die experimentellen Ergebnisse sind im Rahmen der vorliegenden Theorien nur qualitativ erklärbar. Unsere Experimente deuten darauf hin, daß eine quantitative Übereinstimmung erst dann erreichbar sein wird, wenn der Einfluß der Bandstruktur und von Coulomb- und Austausch-Korrelationen adäquat berücksichtigt werden können.

Wir erklären unsere Resultate anhand von einfachen Modellen und überprüfen die Konsistenz mit Bandstrukturechnungen. Es wurden Anregungen in einkristallinen Aluminiumschichten mit $\{110\}$ -Orientierung in Abhängigkeit vom Wellenvektor $\underline{k}$ untersucht. Zwischen 1,5 und 12 eV treten in den Energieverlustspektren für $\underline{k}$ parallel $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ bisher noch nicht beobachtete Strukturen auf. Mit Hilfe eines einfachen NFE-Bandmodells können die Anregungen mit $\underline{k} \parallel \langle 100 \rangle$ als direkte nichtvertikale Inter- und Intrabandübergänge gedeutet werden. Der Einfluß des Interbandüberganges auf die kollektive Plasmonanregung ist bis zu einer Wellenzahl $k = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ nachweisbar. Im Bereich $0,8 < k \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ wird eine schwache Anisotropie der Plasmondispersion für die kristallinen $\langle 100 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen festgestellt. Diese Anisotropie geht auf lokale Felder oder auf Coulomb- und Austausch-Korrelationen der Elektronen zurück. Wenn man durch das Gitter(-Pseudo)potential verursachte, anisotrope Elektronen-Korrelationen berücksichtigt, ergibt sich eine qualitative Übereinstimmung der theoretischen und der beobachteten Anisotropie der Plasmondispersion.

Weitere Untersuchungen an polykristallinen Silber- und Goldschichten zeigen deutliche Zusammenhänge zwischen Interbandübergängen und Plasmonen. Im Silber gibt es zwei hybride Plasmonen mit quadratischer Dispersion von 3,8 bis 4,5 eV und von 8,0 bis 12 eV. Die Dispersion des höherenergetischen Plasmons, die bisher nicht bekannt war, hat eine Diskontinuität bei $k \approx 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Diese wird mit einem einfachen Modell qualitativ erklärt.

Meine Dankbarkeit gilt allen, deren Unterstützung und Kooperationsbereitschaft die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte. Besonders danken möchte ich

Herrn Dr. A. Otto, der mich dieses interessante und aussichtsreiche Thema bearbeiten ließ und die wertvollsten Anregungen und Ratschläge gab,

Herrn Prof. W. Rollwagen für sein förderndes Interesse,

Herrn Dr. H.-J. Hühberger, Herrn J. Bodesheim und Herrn H.-W. Rudolf, mit denen eine hervorragende Zusammenarbeit möglich war. Die häufig spontanen Diskussionen mit ihnen brachten Spaß und halfen oft aus gedanklichen und technischen Schwierigkeiten heraus,

den Herren der Werkstatt, insbesondere Herrn J. Kraupar und Herrn K. Niedermaier für ihre präzisen und zuverlässigen Arbeiten,

allen Institutsmitgliedern am Lehrstuhl Prof. Rollwagen,

und den Bürgern der BRD, die mit oder ohne Einsicht in die Wichtigkeit aufwendiger Grundlagenforschung unsere Experimente finanzierten.

Lebenslauf

Am 1. September 1944 wurde ich in Hamburg geboren. Meine Eltern sind der Kaufmann Ernst-Wolfgang Petri und seine Frau Ursula Petri, geb. Freilin von Brandis.

Nach insgesamt dreizehn Schuljahren an Hamburger Schulen bestand ich am 6. Februar 1964 das Abitur am Heinrich-Hertz-Gymnasium in Hamburg-Winterhude.

Vom 2. April 1964 bis zum 31. März 1966 diente ich bei der Bundeswehr. Am 1. Januar 1966 wurde ich zum Leutnant ernannt.

Kurz bevor ich im Sommersemester 1966 an der Universität Hamburg mein Physikstudium begann, starb mein Vater am 20. Februar 1966. Auch meine beiden jüngeren Brüder fingen bald darauf an zu studieren. In dieser Situation auftretende familiäre Probleme erschwerten damals mein Studium nicht unerheblich.

Im Wintersemester 1967/68 setzte ich mein Studium an der Ludwig-Maximilian-Universität in München fort und beendete es am 27. Juli 1973 mit dem Bestehen der Diplomprüfung.

Meine Diplomarbeit unter dem Titel "Die maximale Transmission einer Filterlinse bei mittlerer Energieauflösung" entstand am Lehrstuhl Prof. Rollwagen unter Leitung von Universitätsdozent Dr. A. Otto.

Während der Zeit vom 1. August 1973 bis zum 31. März 1976 war ich an der Sektion Physik der Ludwig-Maximilian-Universität als wissenschaftlicher Angestellter beschäftigt und hatte die Aufgabe, verschiedene Praktika und Übungen zu Experimentalphysik-Vorlesungen zu betreuen. In derselben Zeit bearbeitete ich meine Dissertation unter dem Thema "Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie im k -Raum: Plasmonen, Bandstruktur- und Korrelationseffekte in Al, Ag und Au". Sie stand ebenfalls unter der Leitung von Dr. A. Otto.

Seit dem 1. April 1976 arbeite ich am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart-Büsnau.

